

12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-500813

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)1月27日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 61/02	N L F	8215-4 J	
61/12	N L J	8215-4 J	
C 0 9 K 11/06	Z	9159-4 H	
H 0 1 L 33/00	A	7514-4 M	
H 0 5 B 33/14		8715-3 K	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願平3-514597
(86) (22) 出願日	平成3年(1991)8月22日
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)2月24日
(86) 国際出願番号	P C T / G B 9 1 / 0 1 4 2 0
(87) 国際公開番号	W O 9 2 / 0 3 4 9 0
(87) 国際公開日	平成4年(1992)3月5日
(31) 優先権主張番号	9 0 1 8 6 9 8 . 2
(32) 優先日	1990年8月24日
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S E), AU, BR, CA, FI, JP, KR, SU

(71) 出願人	ケンブリッジ リサーチ アンド イノベーション リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2 ジェービー ステーション ロード 13
(71) 出願人	ケンブリッジ キャピタル マネージメント リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー1 2 ジェービー ステーション ロード 13
(71) 出願人	リンクスベイル リミテッド イギリス国、ケンブリッジ シービー2 1 ティーエス トリニティー レイン ザ オールド スクールズ (番地なし)
(74) 代理人	弁理士 千葉 剛宏 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルミネッセンス装置に使用する半導性コポリマー

(57) 【要約】

半導性共役コポリマーは、その個々のコポリマーの形において存在するときに異なる半導体バンドギャップを持つ少なくとも2つの化学的に異なったモノマー単位を有している。コポリマー内の少なくとも2つの化学的に異なったモノマー単位の比は、コポリマーの半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択されている。コポリマーは、そのルミネッセンス特性に実質的な影響を与えることなくフィルムとして製造することができ、かつ動作温度において安定であるように形成されている。半導体バンドギャップは、ルミネッセンスに励起されたときにコポリマーの量子効率を増大させ、ルミネッセンス中の放射光の波長を選択し、またはコポリマーの屈折率を選択するように空間的に変調され得る。

BEST AVAILABLE COPY

請求の範囲

1. 個々のホモポリマー形態で存在するとき、異なる半導体バンドギャップを有する少なくとも2種の化学的に異なるモノマー単位を有する半導性共役コポリマーであって、コポリマー中の前記少なくとも2種の化学的に異なるモノマー単位割合はコポリマーの半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択され、前記コポリマーはそのルミネッセンス特性に実質的に影響することなしにフィルムとして製造することができるように形成され、作動温度で安定であることを特徴とする半導性共役コポリマー。
2. ルミネッセンスのために励起されたときにコポリマーの量子効率を高めるように半導体バンドギャップを空間的に変調したことを特徴とする請求項1記載のコポリマー。
3. ルミネッセンス中に発光される光線の波長を選択するように半導体バンドギャップを空間的に変調したことを特徴とする請求項1または2に記載のコポリマー。
4. コポリマーの屈折率を選択するように半導体バンドギャップを空間的に変調したことを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれかに記載のコポリマー。
5. コポリマーの鎖が完全に共役されていることを特徴とする請求項1乃至4のうちのいずれかに記載のコポリマー。
6. モノマー単位のうちの少なくとも1つがコポリマーの鎖において完全には共役されていないことを特徴とする請求項1乃至4のうちのいずれかに記載のコポリマー。
7. 前記コポリマーが、前記コポリマーのビニル基のうち、ある割合のものが、フィルムの形成中、脱離に対して実質的に安定な炭性基の含有により飽和されている共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーであり、飽和ビニル基のこの割合が共役程度を調整し、それによりコポリマーの半導体のバンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項6に記載のコポリマー。
8. ある割合のエタン基が炭性基置換基を有しており、残りのエタン基の少なくとも幾つかが脱離基置換基を有しており、前駆体コポリマーは脱離基置換基の脱離により請求項7に記載のコポリマーへ転化できることを特徴とするポリ(アリ

レン-1, 2-エタンジオール) 前駆体コポリマー。

9. 脱離基置換基はスルホニウム塩を有していることを特徴とする請求項8に記載のコポリマー。
10. 炭性基はアルコキシ基であることを特徴とする請求項7乃至9のうちのいずれかに記載のコポリマー。
11. アルコキシ基がメトキシ基であることを特徴とする請求項10に記載のコポリマー。
12. コポリマー鎖のアリレン部分は、第1成分としてパラフェニレンを有し、第2成分として、2, 5ジメトキシパラフェニレン、2, 5-チエニレン、2, 5-ジメチルパラフェニレン、2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)パラフェニレンおよび2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)パラフェニレンよりなる群から選択された成分を有することを特徴とする請求項7乃至11のうちのいずれかに記載のコポリマー。
13. パラフェニレンは存在するアリレンの全量の少なくとも70モル%よりなることを特徴とする請求項12に記載のコポリマー。
14. パラフェニレンは85-95%の範囲の量を構成し、第2成分は2, 5-ジメトキシパラフェニレンであることを特徴とする請求項12に記載のコポリマー。
15. 90-95%の範囲の量のポリ(p-フェニレンビニレン)と、5-10%の範囲の量のポリ(2, 5-ジメチルフェニレンビニレン)とを有することを特徴とする共役半導性コポリマー。
16. 少なくとも20%のポリ(p-フェニレンビニレン)を有するポリ(p-フェニレンビニレン)と、ポリ(p-フェニレン 1-メトキシ-1, 2-エタンジール)とよりなる共役半導性コポリマー。
17. モノマー単位のうちの少なくとも1つが、コポリマーを可溶性にするようにアリレン環において可溶化基で置換されたアリレンビニレン基を有することを特徴とする請求項1乃至7のうちのいずれかに記載のコポリマー。
18. 可溶化基が、炭素原子数が少なくとも4個のアルコキシ基よりなることを特徴とする請求項17に記載のコポリマー。

19. アルコキシ基は2-メチルペンチロキシ基または2-エチルヘキシロキシ基であることを特徴とする請求項18に記載のコポリマー。
20. 請求項7に記載の共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを形成する方法において、酸媒の実質的な不存在下である割合のエタン基が炭性基を有しており、残りのエタン基のうちの少なくとも幾つかが脱離基置換基を有しているポリ(アリレン-1, 2-エタンジール)前駆体コポリマーを加熱することを含み、それにより、実質的に炭性基置換基を除去することなしに、脱離基置換基の脱離を起こし、共役ポリ(アリレンビニレン)を形成することを特徴とする方法。
21. 加熱を70-300度の温度範囲で行うことを特徴とする請求項20に記載の方法。
22. 加熱を酸触媒下で行うことを特徴とする請求項20に記載の方法。
23. ポリ(アリレン-1, 2-エタンジール)前駆体コポリマーを形成する工程をさらに有し、この工程は、塩基と、炭性基を有する溶媒との存在下で第1モノマー成分と第2モノマー成分とを反応させることを有し、第1モノマー成分は $-CH_2L^1$ および $-CH_2L^2$ で置換された第1アリレン部分を有し、第2モノマー成分は $-CH_2L^1$ および $-CH_2L^2$ で置換された第2アリレン部分を有している(上記化学式において、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 は各々、互いに同じでも異なってもよい脱離基置換基を表している)ことを特徴とする請求項20乃至22のうちのいずれかに記載の方法。
24. 溶媒は水を含むことを特徴とする請求項23に記載の方法。
25. 溶媒は少なくとも30重量%の炭性基を有することを特徴とする請求項23に記載の方法。
26. 第1工程の温度は-5度-10度の範囲であることを特徴とする請求項23乃至25のうちのいずれかに記載の方法。
27. 反応時間は4時間を越えないことを特徴とする請求項23乃至26のうちのいずれかに記載の方法。
28. 加熱前に前駆体コポリマーを精製する第2工程をさらに有することを特徴とする請求項23乃至27のうちのいずれかに記載の方法。
29. 各脱離基置換基はスルホニウム塩を有することを特徴とする請求項23乃至

28のうちのいずれかに記載の方法。

30. 炭性基はアルコキシ基を有することを特徴とする請求項23乃至29のうちのいずれかに記載の方法。
31. アルコキシ基はメトキシ基であることを特徴とする請求項30に記載の方法。
32. コポリマー鎖のアリレン部分はパラフェニレンを有する第1の成分と、2, 5ジメトキシパラフェニレン、2, 5-チエニレン、2, 5-ジメチルパラフェニレン、2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)パラフェニレンおよび2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)パラフェニレンよりなる群から選択された第2成分とを有していることを特徴とする請求項23乃至31のうちのいずれかに記載の方法。
33. モノマーのパラフェニレンは第1工程に存在するモノマーの全量の少なくとも70モル%を有していることを特徴とする請求項32に記載の方法。
34. 請求項7に記載の共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを形成する方法において、実質的に酸媒の不存在下でポリ(アリレン-1, 2-エタンジール)前駆体コポリマーを加熱することを含み、エタン基の少なくとも幾つかは炭性基置換基を有しており、加熱条件は、コポリマーを形成するように炭性基置換基の脱離が起こりそれによりコポリマーのある割合のビニル基が炭性基置換基により飽和されたままであるように制御され、飽和ビニル基のこの割合がコポリマー中の共役程度を制御し、それによりコポリマーの半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする方法。
35. ポリ(アリレン-1, 2-エタンジール)前駆体コポリマーはホモポリマーを有していることを特徴とする請求項34に記載の方法。
36. ホモポリマーはポリ(パラフェニレン-1, 2-エタンジール)ポリマー、ポリ(2, 5ジメトキシパラフェニレン-1, 2-エタンジール)ポリマー、ポリ(チエニレン-1, 2-エタンジール)ポリマー、ポリ(2, 5-ジメチルパラフェニレン-1, 2-エタンジール)ポリマー、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)パラフェニレン-1, 2-エタンジール)ポリマー、またはポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)パラフェニレン-1, 2-エタンジール)ポリマーを有していることを特徴とする請求項35に記載の

方法。

37. 加熱を實質的に酸の存在下で行うことを特徴とする請求項34乃至36のうちのいずれかに記載の方法。

38. 加熱温度は200～300℃の範囲であることを特徴とする請求項34乃至37のうちのいずれかに記載の方法。

39. 加熱時間は最高12時間までであることを特徴とする請求項34乃至38のうちのいずれかに記載の方法。

40. 半導体コポリマーを製造する方法において、

(a) 水とアルコールとの混合物を有する溶媒中である量の第1のモノマーとある量の第2のモノマーとを反応させ、

(b) 反応生成物を分離し、

(c) 前記アルコールと同じまたは異なるアルコールに反応生成物を溶解し、

(d) 工程(c)の結果から共役ポリマーフィルムを形成し、工程(a)における量は、共役コポリマーにおいて半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択されることを特徴とする方法。

41. ルミネッセンスのために励起したときにコポリマーの量子効率を高めるように半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項40に記載の方法。

42. ルミネッセンス中に発光された光線の波長を選択するように半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項40または41に記載の方法。

43. コポリマーの屈折率選択するように半導体バンドギャップを空間的に変調することを特徴とする請求項40乃至42のうちのいずれかに記載の方法。

44. 請求項33の方法から得られるコポリマー。

45. パラフェニレンは85～95%の範囲の量を構成し、第2成分は2,5-ジメチルパラフェニレンであることを特徴とする請求項41に記載のコポリマー。

46. 第1モノマーは90～95%の範囲で存在し、コポリマーにおけるp-フェニレン単位を構成し、第2モノマーは5～10%の範囲で存在し、コポリマーにおける2,5-ジメチルパラフェニレンビニレン、2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) -パラフェニレンビニレン、または2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) -パラフェニレンビニレン単位を構成することを特徴とする共役半導体コポリマー。

47. 90～95%の範囲のある量のポリ(p-フェニレンビニレン)と、5～10%の範囲のある量のポリ(2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ) -p-フェニレンビニレン)とを有することを特徴とする共役半導体コポリマー。

48. 90～95%の範囲の量のポリ(p-フェニレンビニレン)と、5～10%の範囲の量のポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) -p-フェニレンビニレン)とを有することを特徴とする共役半導体コポリマー。

49. 請求項1乃至19または44乃至48のうちのいずれかに記載の共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを組み入れたエレクトロルミネッセンス装置。

50. 請求項20乃至43のうちのいずれかに記載の方法により得た共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを組み入れたエレクトロルミネッセンス装置。

51. ホモポリマー形態で存在するとき異なる半導体バンドギャップを有する少なくとも2種の化学的に異なるモノマーを有する半導体共役コポリマーの用途であって、コポリマー中の前記少なくとも2種の化学的に異なるモノマーの比は、コポリマーの半導体バンドギャップを制御して、コポリマーのルミネッセンス特性に依存する用途において、コポリマーの光学特性を制御するように選択され、上記コポリマーはそのルミネッセンス特性に實質的に影響することなしに障フィルムとして製造することができるように形成され、作動温度で安定であることを特徴とする半導体共役コポリマーの用途。

明 細 書

発明の名称

ルミネッセンス装置に使用する半導体コポリマー

発明の分野

本発明はルミネッセンス装置、特にエレクトロルミネッセンス装置に使用する半導体コポリマーに関する。

発明の背景

ある共役ポリマーが一重項状態の励起子(singlet exciton)の放射崩壊(radiative decay)の比較的高い量子効率を示すことが明らかになった。これらの共役ポリマーのうち、ポリ-p-フェニレンビニレン(PPV)は、溶媒処理可能な前駆体ポリマーを介して製造することができ、それ自身、加工しやすく且つ処理容易ではないが、前駆体ポリマーよりなる製造したままのフィルムの熱安定化により高品質の薄フィルム形態で製造することができる。この一般的な合成方法の詳細は、「前駆体経路(Precursor route)ポリ(p-フェニレンビニレン)：ポリマーの評価および電子特性の制御」(D. D. C. ブラッドリー(Bradley)著、J. Phys. D: Applied Phys., 20, 1389 (1987))および「2つの異なるスルフォニウム塩前駆体ポリマーから製造されたポリ(p-フェニレンビニレン)の分光的および電気的(cyclic)ポラリタリ研究」(J. D. ステンガースミス(Stenger-Smith), R. M. レンズ(Lenz)およびG. ウェグナー(Wegner)著、Polymer 30, 1048 (1989))に示されている。ホトルミネッセンス(PL)の測定は、例えば、「共役ポリマーの光学的研究」(R. H. フリエンド(Friend)著、J. Molecular Electronics, 4, 37 (1988))および「共役ポリマーにおける光励起」(R. H. フリエンド(Friend), D. D. C. ブラッドリー(Bradley)およびP. B. タウンセント(Townsend), J. Phys. D 20, 1367 (1987))により報告されている。我々の先の国際特許出願第PCT/GB90/00584(公開第PCT/WO90/13148)においては、PPVのフィルムが、エレクトロルミネッセンス(EL)を示す構造体において放射層として有用であるものと開示されている。この構造体はフィルムの活性(すなわち、発光)領域のいずれかの側から電子およびホールを注入することを必要としており、種々の金属接触層を使用することができる。サンドイッチ状構造体では、装置の平面からの発光のために、これらの層のうち

の1つが半透明であるべきである。

この種類のポリマーをEL構造体における発光層として使用する利点を挙げると、次の点(a)、(b)、(c)がある。

(a) 面積の大きい構造体が製造容易である。前駆体ポリマーの溶媒処理には、好適な方法である溶媒からのスピンコーティング、浸漬コーティングを含めて、種々の方法が利用可能である。

(b) ポリマーフィルムが加工し難いことにより、所望の強度、耐熱劣化性、化学腐蝕による劣化に対する耐性、再結晶化および収縮のような構造変化に対する耐性、およびイオンのマイグレーションに対する耐性が得られる。

(c) 電荷および/またはスピン搬送(charges and/or spin-carrying)欠陥の低い密度を有するルミネッセンスについての特性が本来的に良好である。しかしながら、励起状態の放射崩壊についての量子収率が、非放射崩壊中心へのそれらのマイグレーションにより低下されるといういくつかの証拠がある。例えば、「光励起ポリ(p-フェニレンビニレン)における放射および非放射再結合過程」(D. D. C. ブラッドリー(Bradley), R. H. フリエンド(Friend), K. S. ワング(Wong), M. ヘイズ(Hayes), H. リンデンベルガー(Lindenberger)およびS. ロス(Roth), Springer Solid State Sciences, 76, 107 (1987))および「前駆体経路ポリ(p-フェニレンビニレン)における光励起ルミネッセンス消光(quenching)」(D. D. C. ブラッドリー(Bradley)およびR. H. フリエンド(Friend), J. Phys. CM 1, 3671 (1987))を参照。

発明の概要

本発明は、これらの欠点を克服するEL構造体における発光層として使用するポリマーを提供する。

本発明の一面によれば、個々のホモポリマー形態で存在する場合には異なる半導体バンドギャップを有する少なくとも2つの化学的に異なるモノマー単位を有し、これらの2つの化学的に異なるモノマー単位のコポリマー中における割合がコポリマーの半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択され、このコポリマーがルミネッセンス特性に實質的に影響することなくフィルムとして製造されることができるよう形成され、このコポリマー

が動作温度で安定である半導性共役コポリマーが提供される。

動作温度はコポリマーの用途により決まる。代表的には、ルミネッセンス装置にコポリマーを使用する場合、動作温度が周囲温度または室温であることを必要とする。好ましくは、コポリマーの安定性は 0〜150 °C の範囲、より好ましくは 77°K までの範囲の動作温度まで及び、好ましくは、コポリマー中のモノマー単位はアリレンビニレン (arylene vinylene) 単位である。

半導体は、印加電場に応じてその中を移動することができる荷電励起を受け入れることができる物質である。荷電励起は、負に荷電されれば、伝導状態 (量子化学の言葉では、最低空分子軌道、LUMO s)、または正に荷電されれば、価電子帯状態 (最高被占分子軌道、HOMO s) である (あるいはこれらの状態から得られる) 状態において半導体に留えられる。半導体バンドギャップは価電子帯と伝導帯との間 (または HOMO から LUMO まで) のエネルギー差である。

本願は主として、物質がコポリマー鎖の化学的に異なる領域で構成されるコポリマーに関する。電子状態 (分子軌道) の便利な説明は、波動関数が一化学種の鎖のある領域に実質的に局域化されると言うことである。半導体バンドギャップを局所的に定めること、すなわち、HOMO および LUMO 波動関数が実質的に限定されるコポリマー鎖の特定な配列における HOMO と LUMO との間のエネルギーギャップとして定めること、が有益である。一化学種の領域と他の領域との間に HOMO から LUMO までのギャップの変化を見出すことを期待することができる。これをバンドギャップの空間変調と称することができる。

本発明者は、コポリマーの半導体バンドギャップを調整することによって、ルミネッセンスのために励起したときにコポリマーの量子効率を高めることが可能であると言うことを見出した。ルミネッセンスの量子効率は、励起状態当たりの放出光子として定義することができる。ホトルミネッセンスの場合、これは吸収された光子あたりの放出光子とされる。エレクトロルミネッセンスの場合、これは構造中に注入された電子あたりの放出光子として定められる。

また、本発明者達は、半導体バンドギャップを制御してルミネッセンスの間に放出される放射光の波長を制御することができることを見出した。これにより、コポリマーから放出される光の色を制御するという非常に望ましい特徴が得られる。

他の局面においては、本発明は、(a) 水とアルコールとの混合物を有する溶媒中で、ある量の第 1 モノマーと、ある量の第 2 モノマーとを反応させ、(b) 反応生成物を分離し、(c) 反応生成物を上記第 1 アルコールと同じまたは異なるアルコールに溶解し、(d) 工程 (c) の結果から共役コポリマーを形成し、工程 (a) における量は、共役コポリマー中の半導体バンドギャップを制御してコポリマーの光学特性を制御するように選択されることを含む半導性コポリマーを製造する方法を提供する。

工程 (a) は好ましくは塩基の存在下で行う。

また、本発明は、上記において定義した共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマーを形成する方法において、実質的に酸基の存在下でポリ (アリレン-1, 2-エタンジイル (ethanediyil)) 前駆体コポリマーを加熱する工程を有し、ある割合のエタン基が酸性基置換基を有しており、残りのエタン基の少なくとも幾つかが脱離基 (leaving group) 置換基を有しており、それにより実質的に酸性基置換基が脱離されることなしに、脱離基置換基の脱離が起こって共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマーを形成することを含む共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマーを形成する方法を提供する。

共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマーの共役程度はコポリマーのアリレン成分および酸性基の適切な選択により適切に変えることができる。例えば、電子供与性置換基を組み入れたフェニレン部分またはエネルギーにおいてフェニレンより低い酸化ポテンシャルを有するアリレン部分が、対応する置換されていないアリレン部分と比較して、酸性基を優先的に組み入れることが見出されている。かくして、酸性基を組み入れることにより飽和されたビニル基の割合をアリレン部分の置換基の選択によって制御することができ、同時にコポリマーの共役程度を調整することができる。コポリマーの共役程度はコポリマーの $\pi-\pi^*$ バンドギャップに影響する。従って、適切な反応成分を選択してバンドギャップを調整することができる。この特性は、例えば、好適な実施例についてより詳細に説明するように、エレクトロルミネッセンス装置の構成に利用し得る。

さらなる局面においては、本発明は、ある割合のエタン基が酸性基置換基を有しており、残りのエタン基の少なくとも幾つかが脱離基置換基を有しており、上

また、本発明者達は、半導体バンドギャップがコポリマーの屈折率に影響を与える一要因であることを見出した。

一局面においては、コポリマーの鎖は完全に共役されている。さらなる局面においては、モノマー単位のうちの少なくとも一つはコポリマーの鎖において完全に共役されていない。コポリマーが、フィルムとして製造した場合に、2 つの化学的に異なるモノマー単位を有することは本発明の重要な特徴であることは明らかである。これは、異なるモノマー単位を選択された割合において有する適切な前駆体コポリマーを転化するか、あるいは前駆体コポリマーの共役コポリマーへの転化程度を調整することによって達成することができる。ここで使用する共役コポリマーはすべて半導体の例であり、鎖の繰り返し単位の調整によりバンドギャップがある程度制御される。しかしながら、コポリマーのうち幾つかのものを形成するには非共役コポリマーの幾つかの単位を混入するのが有用であることもわかった。この場合、鎖の非共役部分が非常に大きいギャップ半導体として機能するだろうから、ここで見出される動作条件下で、この非共役部分は絶縁体として挙動するだろう。すなわち、鎖のこのような領域に電荷が殆どまたは全く蓄えられないか、あるいは電荷がこの領域を通して殆どあるいは全く移動しないだろう。この場合、全体としてのこの物質は、鎖の半導性領域 (共役された領域) をすっかり通り抜ける大部分を通る通路があるかぎり、まだ半導体として機能するだろう。このような通路が存在する閾値をパーコレーション (percolation) 閾値と称し、この閾値は、通常、非絶縁材の 20% 体積分率の領域に見出される。本明細書では、すべてのこのようなコポリマーはパーコレーション閾値をかなり上回っており、半導体と称することができる。

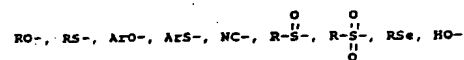
好適な実施例においては、本発明は、薄いエレクトロルミネッセンスフィルムとして形成することができる共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマーであって、このコポリマーのある割合のビニル基が、フィルムの形成中に脱離 (elimination) に対して実質的に安定である酸性基の存在によって飽和されており、それにより飽和ビニル基のこの割合が共役の程度を調整し、それによりコポリマーの半導体 ($\pi-\pi^*$) バンドギャップを調整する共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマーを提供する。

記のように、脱離基置換基を脱離することにより共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマーに転化可能であるポリ (アリレン-1, 2-エタンジイル) 前駆体コポリマーを提供する。

また、本発明は、脱離基置換基の脱離程度を制御してコポリマーのバンドギャップを制御し、得られたコポリマーフィルムのルミネッセンスの色およびルミネッセンスの量子効率の両方を定める、前駆体をそのコポリマーへ転化する方法を提供する。

さらなる局面においては、上記のポリ (アリレン-1, 2-エタンジイル) 前駆体コポリマーを形成する方法であって、塩基と酸性基を有する溶媒との存在下で第 1 モノマー成分と第 2 モノマー成分とを反応させる工程を有し、第 1 モノマー成分が $-CH_2-L^1$ および $-CH_2-L^2$ で置換された第 1 アリレン部分を有し、第 2 モノマー成分が $-CH_2-L^1$ および $-CH_2-L^2$ で置換された第 2 アリレン部分を有する (L^1 、 L^2 および L^3 が各々互いに同じでも異なってもよい脱離基置換基を表している) ポリ (アリレン-1, 2-エタンジイル) 前駆体コポリマーを形成する方法が提供される。この方法は共役ポリ (アリレンビニレン) コポリマー形成の第 1 の工程を構成する。

酸性基の機能は、コポリマー鎖のビニル基の飽和によりポリ (アリレンビニレン) コポリマーの共役を妨げることである。かくして、酸性基がこの機能において好適であるためには、この酸性基はポリ (アリレンビニレン) コポリマーの形成中に脱離に対して比較的に安定でなければならない。代表的な酸性基としては、下記のものがある。



好適な酸性基は C、-C、アルコキシ基であり、より好ましくは、メトキシ基である。

ポリ (アリレン-1, 2-エタンジイル) 前駆体コポリマーは、塩基と酸性基を有する溶媒との存在下で第 1 モノマー成分と第 2 モノマー成分とを反応させるこ

とによって第1の工程において形成し得、この際、第1モノマー成分は $-CH_2-$ 、 L^1 および $-CH_2-L^1$ で置換された第1アリレン部分を有し、第2モノマー成分は $-CH_2-L^2$ および $-CH_2-L^2$ で置換された第2アリレン部分を有する(L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 が各々互いに同じでも異なってもよい脱離基置換基を要している)。

ポリ(アリレン-1, 2-エタンジイル)前駆体コポリマーを形成する工程においては、溶媒は好ましくは水も含有する。かくして、水性溶媒の場合、脱離基は水溶性性溶媒/試薬として存在しなければならない。脱離基がアルコキシである場合、対応する溶媒または溶媒成分は、従って、アルコールである。好ましくは、溶媒は少なくとも30重量%の脱離基を有する。より好ましくは、溶媒は水:ノタンールであり、その比は1:1またはそれ以下である。脱離基は、前駆体コポリマーの形成中、あるいは前駆体コポリマーの置換反応により選択的に導入し得る。

脱離基の種類の特定は、第1および第2モノマー成分が塩基の存在下で互いに反応し得れば、且つポリ(アリレン-1, 2-エタンジイル)前駆体コポリマーの脱離基置換基を加熱で脱離し得れば、特にクリティカルではない。代表的な脱離基としては、一般に、非塩基性対アニオンを有するオニウム塩(onium salt)がある。スルフォニウム塩、ハロゲン化物、スルホン酸塩(sulphonates)、リン酸塩(phosphate)、またはエステルが脱離基の適当な例である。好ましくは、テトラヒドロチオフェニウム塩(tetrahydrothiophenium salt)のようなスルホン酸塩を使用する。

この明細書全体にわたって、用語アリレンとは、その範囲にヘテロアリレンを含むアリレンおよび縮合環構造を含む1つより多い環構造を有するアリレンのすべての種類を含むものである。

コポリマー類には、少なくとも2つのアリレン部分が存在しており、これらのアリレン部分は置換または非置換アリレンまたはヘテロアリレン部分である。適当な置換基としては、アルキル、O-アルキル、S-アルキル、O-アリール、S-アリール、ハロゲン、アルキルスルフォニル(alkyl sulphonyl)およびアリールスルフォニル(aryl sulphonyl)がある。好適な置換基としては、メチル、

メトキシ、メチルスルフォニル(methyl sulphonyl)およびブロモ(bromo)があり、アリレンは対称に置換し得る。本発明のより好適な実施例では、コポリマーのアリレン部分のうちの1つは未置換であり、パラフェニレンを有している。好ましくは、第2成分は2, 5-ジメトキシ-パラフェニレン、2, 5-チエニレン(thienylene)、2, 5-ジメチル-パラフェニレン、2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ(methylpentylloxy))-パラフェニレン、および2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ(ethylhexyloxy))-パラフェニレンよりなる群から選択される。より好ましくは、パラフェニレン部分は、少なくとも70モル%のPPV前駆体モノマー単位の反応により形成される前駆体コポリマーの転化から生じる量において、コポリマー類に存在する。

特に共役ポリアリレンビニレンコポリマーを形成する方法については、好ましくは70~300℃の温度範囲で加熱することによりこの方法を行うことができる。この加熱は実質的に酸素の不存在下、例えば、一過またはそれ以上の不活性ガス雰囲気下等の不活性雰囲気下または真空下で行われる。

前駆体コポリマーを形成する工程においては、反応温度および反応時間のある範囲が可能である。反応温度は主として、溶媒が液体である温度範囲により制限され、代表的には、-30℃から+70℃まで、好ましくは-30℃から+30℃まで、より好ましくは-5℃から+10℃まで変化し得る。反応時間は代表的には、温度および反応成分に応じて1分と1日との間であり、好ましくは多くて4時間である。前駆体コポリマーが形成されると、必要に応じて、このコポリマーを、例えば、非求核性対アニオンの塩による沈殿(すなわち、アニオン交換)によって精製する。好ましくは、前駆体コポリマーを、水または水-アルコール混合物のような適切な溶媒に対して透析させる。反応に使用する塩基の選択は、溶媒に可溶であれば、特にクリティカルではない。代表的な塩基は、I/II族金属の水酸化物またはアルコキシド誘導体を含み、モノマー1モルあたり0.7-1.3モル当量の比で存在するのがよい。好ましくは、リチウム、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物をモノマーと等モルの割合で使用する。

さらなる実施例においては、コポリマーのモノマー単位のうちの少なくとも1つは、コポリマーを可溶性にするようにアリレン環において可溶化基で置換され

たアリレンビニレン単位を有する。この目的で任意の公知可溶化基を使用し得る。コポリマーが水に可溶であるべき場合、荷電可溶化基が好適である。可溶化基は代表的には炭素原子数が少なくとも4個のアルコキシ基よりなる。このアルコキシ基は分岐鎖のものでも直鎖のものでもよく、好ましくはコポリマー類の充填(pack)を中断するようにアリレン環に無対称を導入する。好ましくは、アルコキシ基は2-メチルペンチロキシまたは2-エチルヘキシロキシ基である。メトキシ基のようなさらなるアルコキシ基が可溶化基に対してパラ位置で置換されてもよい。

コポリマーを可溶性にすることにより、コポリマーを溶液中で処理し得ると言う利点を得られる。従って、半導体バンドギャップを調整するようにモノマー単位を選択した溶媒処理可能な共役コポリマーが得られる。この方法において、コポリマーの量子効率を高めることができ、ルミネッセンス中に放出される光の波長を選択することができる。

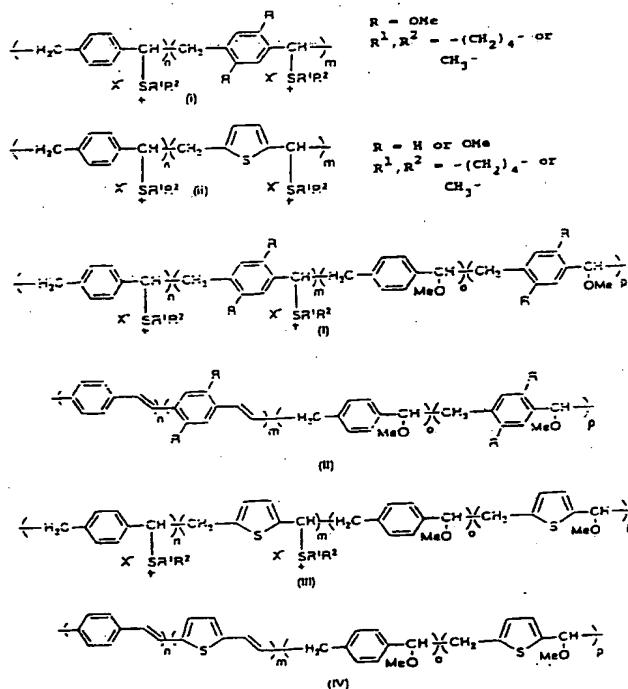
さらなる局面においては、本発明は共役ポリ(アリレンビニレン)コポリマーを形成する方法を提供する。この方法は、実質的に酸素の不存在下でポリ(アリレン-1, 2-エタンジイル)前駆体ポリマーを加熱することを含み、この際、エタン基の少なくとも2個は脱離基置換基を有しており、加熱条件は脱離基置換基の置換が起こってコポリマーを形成するように制御され、それによりコポリマーのある割合のビニル基が脱離基置換基により飽和されたままであり、飽和ビニル基の割合がコポリマーの共役程度を調整し、それによりコポリマーの半導体バンドギャップを調整する。

本発明のこの局面においては、前駆体ポリマーが形成され、それにより実質的にすべての脱離基が脱離基によって置換される。前駆体ポリマーを形成する適切な方法は、トキト(Tokito)達の「ポリマー」(1990)、31巻、1137頁に見られる。周囲温度において実質的に安定な脱離基で脱離基を置換することにより、比較的耐久性のよい前駆体ポリマーが形成される。代表的な脱離基の例は上記説明で述べてある。有利には、脱離基はアルコキシ基、好ましくはメトキシ基である。

有利には、前駆体ポリマーはホモポリマー、好ましくは、ポリ(パラフェニレン(paraphenylene)-1, 2-エタンジイル(ethanediy))ポリマー、ポリ

(2, 5-ジメトキシ-パラフェニレン-1, 2-エタンジイル)ポリマー、またはポリ(チエニレン(thienylene)-1, 2-エタンジイル)ポリマーよりなる。ホモポリマーから脱離基を部分脱離することによりコポリマーを生じる。

コポリマーへの転化程度を制御することにより、コポリマー中の共役程度が制御される。従って、これによりコポリマーの半導体バンドギャップを調整する更に他の手段が得られる。前駆体ポリマーの加熱は好ましくは実質的に酸素の不存在下で行う。酸が存在すると、全共役ポリマーへの転化が起こる傾向がある。加熱温度および加熱時間を制御することにより、コポリマーへの転化度を制御し、それによりコポリマーの半導体バンドギャップを調整することが可能である。かくして、加熱条件を制御することによって、物質のルミネッセンス中に放出される光の波長を選択し得る。共役コポリマーの転化が多ければ多いほど、波長の赤方偏移が大きくなる。このように、青色から赤色まで発光の色を調整することが可能である。好ましくは、加熱温度は200~300℃の範囲であり、好ましくは加熱時間は最高12時間までである。



フォトルミネッセンス研究から、またホモポリマーに観察される反応から得られる。例えば、ジメトキシ-PPV はメトキシ置換基を有する前駆体ポリマーから調製される。このポリマーは、文献 (T. モミイ (Momi), S. トキト (Tokito), T. ツツイ (Tutsui) および S. サイトウ (Saito) の Chem. Letters (1988), 1201) に従って、クロライドアニオンを *p*-トルエンсульフォネートアニオンと交換し、次いでこの物質とメタノールと反応させることによってスルフォニウム脱離基を有する前駆体ポリマーから調製される。置換反応が、ジメトキシ-PPV 前駆体ポリマーに起こるようにアニオンを交換することが必要ではないことが本発明者達によって認められた。また、PPV のスルフォニウム前駆体ポリマーとメタノールとの反応が非常に遅い速度で起こることも本発明者達によって見出された。従って、本発明の好適な実施例の方法により調製された前駆体コポリマーは一般式 (I) および (II) の構造により良好に表すことができる。

第三に、前駆体ポリマーをメトキシ置換基で転化する通常方法は酸性条件下で加熱することによる。本発明の方法では、熱処理を単独で使うことが好ましい。というのは、これによりメトキシ置換基が一部脱離されずに残り、かくして一般式 II および IV で記載のように共役物質を分離して分離セグメントにするからである。この解決策および方法は技術の著しい進歩を要している。この方法により調製された膜フィルムはメトキシ置換基の損失に対して安定である (例えば、2時間加熱された膜フィルムは24時間加熱された膜フィルムと同様な特性を有していた)。これは IR および紫外線/可視光線 (UV/Vis) 分光分析によって立証される。

第四に、水/アルコール混合物の使用は、重合中、溶媒として単に水を使用した場合と比較して高モノマー単位の反応速度を高める。これは実施例 1 およびレンズ (Lenz) により述べられた例における残りの未反応塩基を中和するのに必要な酸の量を比較することによって立証される。

最後に、水溶媒とは対照的に、メタノール溶媒から流延成形されたフィルムの品質ははるかに優れており、容易に再生可能であり、エレクトロルミネッセンス装置においてより高い光出力を生じる。フィルムの品質はデックタック (Deck Tak) プロフィロメトリ (profilometry) によって測定した。

前ページの構造式を参照すれば、種類 (i) のコポリマーは、「高導電性、低ホドープコポリ (フエニルビニレン) 類」 (Han) (Han) および R. W. レンズ (Lenz) および F. E. カラチュ (Karasz), Poly. Comm., 28, 261 (1987) および「ジアルコキシフェニレン単位を有する高導電性、低ホドープアリレンビニレンコポリマー」、R. W. レンズ (Lenz), C. C. ハン (Han) および M. ラックス (Lux), ポリマー, 30, 1041 (1989) に記載のように、レンズ (Lenz) 達により、2つのモノマー単位のテトラヒドロチオフェニウム (tetrahydrothiophenium) 塩から調製されたものである。種類 (ii) のコポリマーは、「ポリ (1,4-フェニルビニレン (phenylenevinylene) -co-2,5-チエニレンビニレン (thienylenevinylene) の合成および導電率」、R. K. Shim, R. W. レンズ (Lenz) および J. J. ヒン (Hin), Makromol. Chem. 190, 389 (1989) に記載のようにレンズ (Lenz) 達により2つのモノマー単位のテトラヒドロチオフェニウム塩から調製されたものであり、R. Y. A. ジェン (Jen), R. L. エルセンバウアー (Eisenbauer), L. M. シャクレット (Shacklette) (アライド社) の PCT 国際出願公開第 WO 8800 954 に述べられている。これらのコポリマーはレンズ (Lenz) により調製された最終生成物の中間体として製造されており、これらの最終生成物は導電率測定を行うことができるように強い酸化体 (oxidant) が多量にドーピングされている。これらの中間体はそれら自身興味あるものではなかった。

さらに、これらのコポリマーは水性反応条件下で調製された。レンズ達で調製された物質と、本発明の好適な実施例の方法で調製された物質と直接比較した結果、これらの物質は多くの理由で異なっていた。

第一に、水/アルコール混合物を溶媒として使用することにより、最終のコポリマーにおいて観察される各モノマーの断片の相対比率をより良好に制御し得る。これは IR 分光およびマイクロ分析により認められる。

第二に、本発明の方法に水/アルコールを使用することにより、スルフォニウム (sulphonium) 脱離基をアルコールで選択的に置換し得る。これは活性化フェニレン環、例えば、ジメトキシ置換フェニレン環に付いたベンジル炭素 (benzylic carbon) のところでより速い速度で起こる。このオプションはレンズの方法には利用可能ではない。置換の証拠は核磁気共鳴 (NMR)、赤外 (IR) および

下記において、前駆体および共役コポリマー両方の構造における PPV、ジメトキシ-PPV、PTV、ジメチル-PPV、2-メトキシ-5-(2'-メトキシベンチロキシ)-PPV および 2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-PPV モノマー単位の比を参照すると、これらの比は初期の重合反応に使用される対応のモノマー単位の量により定められる。

本発明を良く理解し、且つ本発明をいかに実施し得るかを示すために、添付図面を例として参照して以下に説明する。

図面の簡単な説明

第一図は可溶の前駆体を逐次調製されるコポリマーを製造する方法の諸工程の例を示す図である。

第二図は主成分としての PPV および PPV のコポリマー、並びに真空中、220℃で2時間、転化したときのジメチル-PPV (DMeOPPV) のスピンコート薄膜フィルムについての吸収スペクトルを示すグラフである (曲線 a は PPV ホモポリマーであり、曲線 b は 95% PPV-5% DMeOPPV であり、曲線 c は 90% PPV-10% DMeOPPV であり、曲線 d は 85% PPV-15% DMeOPPV であり、曲線 e は 80% PPV-20% DMeOPPV であり、曲線 f は 70% PPV-30% DMeOPPV である)。

第三図は酸の存在下 220℃で2時間、転化したときのジメチル (dimethoxy)-PPV のスピンコート薄膜フィルムについての吸収スペクトルを示す図である。

第四図および第五図は、それぞれ 1:9 のモル比のジメトキシ-PPV および PPV モノマー単位から製造され、真空中 220℃で2時間、転化したコポリマーの薄いスピンコートフィルムおよび厚い溶液流延成形フィルムについての発光スペクトルを示すグラフである。

第六図および第七図は、それぞれ 1:4 のモル比のジメトキシ-PPV および PPV モノマー単位から製造され、真空中 220℃で2時間、転化したコポリマーの薄いスピン塗被フィルムおよび厚い溶液流延成形フィルムについての発光スペクトルを示すグラフである。

第八図および第九図は、それぞれ PPV およびジメトキシ-PPV のホモポリマーのフォトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第十図 a、b および c はそれぞれ PPV のホモポリマーと、19:1 および 9:1

のモル比のPPV およびPTV モノマー単位からそれぞれ製造され、真空中 220℃で2時間、転化されたPPV およびPTV のランダムコポリマーと、 λ についての吸収スペクトルを示すグラフである。

第7a図、第7b図および第7c図は、それぞれPPV のホモポリマー、9:1のモル比のPPV およびPTV モノマー単位から製造されたコポリマー、9:1のモル比のPPV およびPTV モノマー単位から製造されたコポリマーの厚い自由伝導成膜フィルムについてのホトルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第8a図、第8b図および第8c図は、それぞれ、PPV のホモポリマー、9:1および9:1のモル比のPPV およびPTV ジメチルモノマー単位からそれぞれ製造され、真空中 220℃で2時間、転化されたPPV およびジメチルPPV のランダムコポリマーのスピンコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第9a図、第9b図および第9c図はそれぞれPPV のホモポリマー、9:1のモル比のPPV およびジメチルPPV モノマー単位から製造されたコポリマー、および9:1のモル比のPPV およびジメチルPPV モノマー単位から製造されたコポリマーの厚い自由伝導成膜フィルムのホトルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第10a図、第11a図および第12a図はそれぞれPPV と、9:1のモル比のPPV およびジメチルPPV モノマー単位から製造されたコポリマーと、9:1のモル比のPPV およびチエニレンビニレンモノマー (thienylene vinylene monomer) 単位から製造されたコポリマーとの導電/電圧特性を示すグラフである (これらのポリマーフィルムはスピンコートされ且つ真空中 220℃で2時間、転化されたものであって、酸化アルミニウムのホール注入用電極およびアルミニウムの電子注入用電極を有している)。

第10b図、第11b図および第12b図はそれぞれPPV と、9:1のモル比のPPV およびジメチルPPV モノマー単位から製造されたコポリマーと、9:1のモル比のPPV およびチエニレンビニレンモノマー単位から製造されたコポリマーとの導電/電圧特性を示すグラフである (これらのポリマーフィルムはスピンコートされ且つ真空中 220℃で2時間、転化されたものであって、酸化アルミニウムのホール注入用電極およびアルミニウムの電子注

入用電極を有している)。

第13図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、真空中 220℃で2時間転化されたスピンコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する導電フィルム構造において測定した場合の、PPV およびジメチルPPV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンス量子収率を示している。

第14図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、真空中 220℃で2時間転化されたスピンコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する導電フィルム構造において測定した場合の、PPV およびPTV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンス量子収率を示している。

第15図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、真空中 220℃で2時間、転化されたスピンコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する導電フィルム構造において測定した場合の、PPV およびジメチルPPV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンス量子収率を示している。

10% DMOPPV : 90% PPV のコポリマーのフィルムをスピンコートし、一領域を500Åの蒸着アルミニウムでキャッピングした。次いで、試料を真空中 220℃で12時間、熱転化した。アルミニウムキャッピング層を希釈アルカリ中で反応させることにより除去した。第16図および第17図は異なる転化処理を受けたポリマーの2つの領域についての光吸収スペクトルおよびホトルミネッセンススペクトルを示している。

第18図a、bおよびcはそれぞれ 80:20、90:10 および95:5 w/w 比のPPV および MNP-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MNP-PPV (2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-PPV) のランダムコポリマーの前駆体の赤外線スペクトルを示すグラフである。

第19図a、b、c およびdは、それぞれ、80:20、90:10、95:5 および100:0 w/w 比のPPV および MNP-PPV モノマー単位から製造され、真空中 220℃で12時間、転化したPPV および MNP-PPV のランダムコポリマーのスピンコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第20図はITO被覆ガラスの基板上に真空中 220℃で12時間転化し、カルシウムを陰極とした場合の、90:10 w/w 比のPPV および MNP-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MNP-PPV のランダムコポリマーの導電/電圧特性を示すグラフである。

第21図はITO被覆ガラスの基板上に真空中 220℃で12時間転化し、カルシウムを陰極とした場合の、90:10 w/w 比のPPV および MNP-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MNP-PPV のランダムコポリマーの導電/電圧特性を示すグラフである。

第22図aおよびbはそれぞれ90:10および95:5 w/w 比のPPV および MEH-PPV (2-メトキシ-5-(2'-エチルベンチロキシ)-PPV) モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV (2-メトキシ-5-(2'-エチルベンチロキシ)-PPV) のランダムコポリマーの前駆体の赤外線スペクトルを示すグラフである。

第23図a、b、c およびdはそれぞれ真空中 220℃で12時間転化したときの、80:20、90:10、95:5 および 100:0 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーのスピンコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第24図は 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造された例11に記載のコポリマーの ^1H NMR スペクトルである。

第25図a、bおよびcはそれぞれ (c) MEH-PPV と、例11に記載の方法により (a) 20:80および (b) 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーと、の赤外線スペクトルを示すグラフである。

第26図は MEH-PPV と、20:80および 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーとのスピンコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第27a図および第27b図はそれぞれ20:80および (b) 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーのホトルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第28a図および第28b図はそれぞれ20:80および 5:95 w/w 比のPPV および

MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーのエレクトロルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第29a図および第29b図は20:80 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位から製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーの導電/電圧特性および導電/電圧特性を示すグラフである (導電フィルムは、ITO 被覆ガラスの基板上にスピンコートし、アルミニウム陰極を頂部に蒸着したものである)。

第30a図および第30b図は 5:95 w/w 比のPPV および MEH-PPV モノマー単位からそれぞれ製造されたPPV および MEH-PPV のランダムコポリマーの導電/電圧特性および導電/電圧特性を示すグラフである (導電フィルムは、ITO 被覆ガラスの基板上にスピンコートし、アルミニウム陰極を頂部に蒸着したものである)。

第31図は酸化アルミニウムのホール注入用電極、および真空中 220℃で12時間、転化されたスピンコート膜フィルム、およびアルミニウムの電子注入用電極を有する導電フィルム構造において測定した場合の、PPV および MNP-PPV モノマー単位から形成されたランダムコポリマーの量子収率を示す分岐グラフである。

第31a図はMEH-PPV と、(b) 95:5 および (c) 80:20 w/w 比のMEH-PPV およびPPV モノマー単位から製造された (a) MEH-PPV およびPPV のランダムコポリマーとのホトルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第32 (a~d) 図はそれぞれ THT-脱離PPV 前駆体、MeO-脱離PPV 前駆体、PPV および部分転化 MeO-脱離PPV の構造式を示している。

第33図は THT-脱離PPV (破線) および MeO-脱離PPV (実線) の前駆体の吸収スペクトルを示すグラフである。

第34図は真空中 300℃で12時間の熱転化後の THT-脱離PPV (破線) および MeO-脱離PPV (実線) の吸収スペクトルを示すグラフである。

第35図は真空中 300℃で12時間の熱転化前 (点線) および後 (実線) の MeO-脱離PPV の薄いスピンコート膜フィルムの吸収スペクトルを示すグラフである。

第36a図および第36b図はITO-塗被ガラスの基質に真空中 220℃で12時間、転化し、アルミニウムを陰極とした場合の、THT-脱離PPV の電圧/電圧および

ルミネッセンス/電流特性を示すグラフである。

第37 a 図および第37 b 図は IT0-被覆ガラスの基板上に真空中 220℃で12時間、転化し、アルミニウムを陰極とした場合の、MeO-脱離 PPVの電流/電圧および輝度/電流特性を示すグラフである。

第38図は熱転化後の THT-脱離 PPV (点線) および MeO-脱離 PPV (実線) のエレクトロルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第39図 (a) ~ (c) は、前駆体形態における場合、真空中で熱転化した場合および膜の存在下で熱転化した場合の、PPV およびOMeOPPV のランダムコポリマーの構造式をそれぞれ示している。

第40図は真空中 220℃で12時間、転化した場合の、熱転化後の PPVおよびOMeOPPV のランダムコポリマーのスピントロフィルム層の吸収スペクトルを示すグラフである (図中のパーセントは前駆体を形成したときの原料であるOMeOPPV モノマー単位 w/w パーセントを表している)。

第41図は OMeOPPVおよび PPVの20%ランダムコポリマーの赤外線スペクトルを示すグラフであり、第41 a 図は前駆体であり、第41 b 図は XBr上にスピントロされ、真空中 220℃で2時間、転化されたコポリマーであり、第41 c 図は膜の存在下で 220℃で2時間さらに転化された同じ試料である。

第42 a 図、第42 b 図、第42 c 図および第42 d 図は、PPV、並びに主成分としてのPPV と、95:5、90:10、80:20および70:30のモル比のPPV およびOMeOPPV モノマー単位からそれぞれ製造されたOMeOPPV とのランダムコポリマーの赤外線スペクトルを示すグラフである。

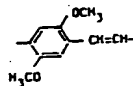
第43図は真空中 (a、b) および HClの存在下で転化されたOMeOPPV およびPPV の20%ランダムコポリマーのスピントロフィルム層の吸収スペクトルを示すグラフである。

第44図は異なる転化条件でのバンドギャップの変化を示すグラフである (バンドギャップの高い方の物質 (a) はOMeOPPV およびPPV の15%ランダムコポリマーにおいて真空中 220℃で2時間、転化したものであり、バンドギャップの低い方の物質 (b) は真空中 100℃で12時間、次いで 220℃で4時間、転化したものである)。

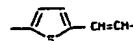
$p \geq 1$ であり、従って、ビニル基の少なくとも幾つかは $-OR'$ で置換される変性基の含有により飽和される。

本発明は、一面においては、より低いエネルギーギャップを有し、従って、励起子にとっては低いポテンシャルエネルギー領域であるポリマー鎖の局部領域に励起子を捕獲して、励起子の放射寿命効率を向上させることに関する。これは、次のようなポリマーにおいて異なるバンドギャップを有する2種またはそれ以上の化学的に異なる基からポリマー鎖を構成する単位が選択された一群のコポリマーの合成によって達成された。かかるポリマーは、PPV の所望の処理特性および物質特性をすべて保持しながら合成された。この開示に示す例では、後により十分に説明するように、このポリマーはビニル基を主成分の一種 (通常、主成分) として、下記の他の成分またはそれらの未転化の前駆体の種々の成分とともに使用する。

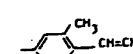
2, 5-ジメトキシ-パラ-フェニレンビニレン (POMOPV)



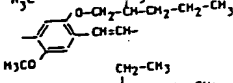
2, 5-チエニレンビニレン (PTV)



2, 5-ジメチル-パラ-フェニレンビニレン (POMPV)



2-メトキシ-5-(2'-メチルベンチロキシ)-パラ-フェニレンビニレン (MMP-PPV)



2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)-パラ-フェニレンビニレン (MEH-PPV)



第45図はOMeOPPV およびPPV の30%ランダムコポリマーのホルミルミネッセンススペクトルを示すグラフである。

第46図はOMeOPPV およびPPV の30%ランダムコポリマーのホルミルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第47図は熱転化後のOMeOPPV およびPPV のキャップされたおよび未キャップの10%ランダムコポリマーの吸収スペクトルを示すグラフである。

第48図は熱転化後のOMeOPPV およびPPV のキャップされたおよび未キャップの10%ランダムコポリマーのホルミルミネッセンス発光スペクトルを示すグラフである。

第49図乃至第48図の各々において、コポリマーのフィルムをスピントロし、一領域を 500 Å の薄層アルミニウムでキャッピングした。次いで、この試料を真空中 220℃で12時間熱転化した。アルミニウムキャッピング層を希釈アルカリ中に溶解することによって、この層を除去した。低いエネルギー吸収およびホルミルミネッセンススペクトルはポリマーのキャップされた領域からのものである。

好適な実施例の説明

第1図は本発明の一実施例によるコポリマーを製造する方法を概念的に示している。適当な溶媒中の2種のモノマーのビススルフォニウム (bis-sulphonium) 塩の混合物を塩基との反応により重合した。得られた可溶性の前駆体コポリマーを精製し、次いで熱処理により共役形態へ転化した。

これらの前駆体コポリマーおよび部分共役コポリマー両方の例は上記の式の図面中に示してある。一般式 I の化合物は、ポリ (パラ-フェニレンビニレン (para-phenylene vinylene)) - co -2, 5-ジ置換 (disubstituted) -パラ-フェニレンビニレン (para-phenylene vinylene) のコポリマーである。一般式 II の化合物の前駆体コポリマーを表している。同様に、一般式 III の化合物は、ポリ (2, 5-チエニレンビニレン (thienylene vinylene)) - co -ジ置換 (disubstituted) -パラ-フェニレンビニレン (para-phenylene vinylene) のコポリマーである。一般式 IV の化合物の前駆体コポリマーを表している。

これらの化合物においては、共役程度は明らかに n 、 m 、 o および p の値により定められる。部分共役コポリマー (II) または (IV) の場合、明らかに、 $o +$

これらの成分のうちの最初の3つはそれらの対応するホモポリマーの形態で入手でき、最初の2つはPPV のエネルギーギャップより低いエネルギーギャップを有している。PPV は 2.5 eV で (ポリ (2, 5-ジメトキシ-パラ-フェニレンビニレン)、POMOPV は 2.1 eV で、ポリ (2, 5-チエニレンビニレン)、PTV は 1.8 eV で $\pi-\pi^*$ 光吸収の立ち上がりを示す。ポリ (2, 5-ジメチル-パラ-フェニレンビニレン)、POMPV、がPPV のバンドギャップよりわずかに低いバンドギャップを有することはその置換基の公知の誘導作用に基づいて予期される。

ジメチルPPV (OMPPV) はそのホモポリマーにおいて PPV より高いバンドギャップを有する。これはメチル置換基が誘導作用を有し、従って PPV 以上にOMPPV のバンドギャップを低下させると言うことを強く議論に反する。本発明の状況は、ジメチル基の立体相互作用により、ポリマーの共役主鎖がゆがめられて、主鎖に沿っての電子の非局在化度を減少させ、かくしてPPV に対してバンドギャップを上昇させると言うことである。これは電子回折の研究および量子化学計算で立証される。

従って、THT 脱離 (第8図) を介して調製された PPV およびジメチルPPV のコポリマーは、バンドギャップにおける制御されたシフトを有している。これは、OMPPV 単位が飽和されて飽和および不飽和単位からなるコポリマーを生じるからではなく、OMPPV およびPPV が真に異なるバンドギャップを有し、我々がこれらの両OMPPV およびPPV からなるコポリマーを形成しているからである。我々は前駆体の FTIR スペクトルに 1094 cm^{-1} のストレッチがないことにより飽和単位がないことを立証する。従って、バンドギャップはモノマー単位比の選択によりなお調整可能である。

本発明の実施例による方法の特定の例を以下に説明する。

例 1

ナトリウム (7.1 g) 中の α 、 α' -ビス (テトラヒドロチオフェニウムクロリド (tetrahydrothiophenium chloride)) - p -キシレン (0.97 g, 2.8 mmol) および α 、 α' -ビス (テトラヒドロチオフェニウムクロリド) -2, 5-ジメトキシ- p -キシレン (0.12 g, 0.3 mmol) の混合物を窒素で脱酸素化し、氷浴で冷却した。窒素で脱酸素化した水酸化ナトリウム水溶液 (0.4 M, 2.9 mmol, 7.1

ml)を一滴ずつ添加し、反応混合物を不活性雰囲気下、0℃で1時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4 M, 1.0 ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフ(cut-off)のセルロース膜透析管(シグマケミカル(sigma chemical) Co., Ltd.(ドルセット(Dorset)、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱酸基化蒸留水(3×1000 ml)に対して3日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(15 ml)に溶解した。

例2

メタノール(9.5 ml)中の α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-p-キシレン(0.91 g, 2.6 mmol)および α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2,5-ジメチル-p-キシレン(0.10 g, 0.26 mmol)の混合物を窒素で脱酸基化し、氷浴で冷却した。窒素で脱酸基化した水の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液(0.4 M, 2.9 mmol, 7.1 ml)を一滴ずつ添加し、反応混合物を不活性雰囲気下、0℃で1時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4 M, 0.5 ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフのセルロース膜透析管(シグマケミカル Co., Ltd.(ドルセット、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱酸基化蒸留水(3×1000 ml)に対して4日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(10 ml)に溶解した。

例3

メタノール(8.0 ml)中の α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-p-キシレン(0.98 g, 2.8 mmol)および α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-ニトロ-p-キシレン(0.11 g, 0.33 mmol)の混合物を窒素で脱酸基化し、氷浴で冷却した。窒素で脱酸基化した水の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液(0.4 M, 2.9 mmol, 8.0 ml)を迅速に添加し、反応混合物を不活性雰囲気下、0℃で3.5時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4 M, 1.0 ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフのセルロース膜透析管(シグマケミカル Co., Ltd.(ドルセット、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱酸基化蒸留水(3×1000 ml)に対して4

日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(15 ml)に溶解した。

例4: 1-メトキシ-4-(2'-メチルペンチロキシ(methylpentylloxy))ベンゼンの調製

A下で乾燥メタノール(120 ml)にナトリウム金属(6.99 g, 304 mmol)を溶解してナトリウムメトキシドの2.5 M溶液を得た。乾燥メタノール(150 ml)中の4-メトキシフェノール(31.4 g, 253 mmol)溶液を添加し、この混合物を加熱して30分間、還流した。室温まで冷却した後、乾燥メタノール(100 ml)中の1-ブロモ-2-メチルペンタン(46.0 g, 279 mmol)溶液を添加した。次いで、混合物を加熱して16時間、還流した。真空中で溶媒を除去し、残留物をエーテル(200 ml)に溶解し、希釈水酸化ナトリウム水溶液(250 ml)および水(500 ml)で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥し、真空中で濃縮した。80℃/0.5 mm Hgで蒸留することにより、1-メトキシ-4-(2'-メチルペンチロキシ)ベンゼン14.0 g (27%)を得た。 $^1\text{H NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.94 (t, 3 H), 1.02 (d, 3 H), 1.16–1.56 (m, 4 H), 1.93 (m, 1 H), 3.64–3.82 (m, 2 H), 3.77 (s, 3 H), 6.81–6.89 (m, 4 H), $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 14.3, 17.0 (両方とも CH_3), 20.1, 35.8 (両方とも CH_2), 33.0 (CH), 55.7 (OCH₃), 73.9 (OCH₃), 114.6, 115.4 (芳香族 CH), 153.5, 153.6 (ipso C), IR (フィルム): 2956 (m), 1509 (s), 1232 (s), 1045 (m), 824 (m) cm^{-1} , MS (EI): m/z (%) = 208 (100), 124 (32), $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ についての計算値: C 74.96, H 9.68, 実測値 C 75.03, H 9.70。

例5: 1,4-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)ベンゼンの調製

塩酸(37%, 59 ml)と、フォルムアルデヒド(39%, 35 ml)と、1-メトキシ-4-(2'-メチルペンチロキシ)ベンゼン(14.0 g, 67.4 mmol)と、ジオキサン(dioxane) (100 ml)とよりなる混合物を0℃で15分間、塩化水素で飽和させ、室温で1.5時間、攪拌した。次いで、フォルムアルデヒドをさらに30 ml添加し、反応混合物に塩化水素を10分間、吹き込んだ。室温で16.5時間攪拌した後、混合物を加熱して4時間、還流した。次いで、溶媒を完全に除去して黒色の固形

(KBr): 2953 (s), 1514 (s), 1404 (s), 1230 (s), 1033 (s) cm^{-1} 。

例7

メタノール(10 ml)中の α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-p-キシレン(0.90 g, 2.6 mmol)および α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)-p-キシレン(0.10 g, 0.21 mmol)をアルゴンで脱酸基化し、氷浴で冷却した。アルゴンで脱酸基化した水の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液(0.4 M, 2.6 mmol, 6.9 ml)を一滴ずつ添加し、反応混合物を不活性雰囲気下0℃で1時間、攪拌状態に放置した。塩酸(0.4 M, 3.0 ml)の添加により反応を停止した。次いで、12400の分子量カットオフのセルロース膜透析管(シグマケミカル Co., Ltd.(ドルセット、英国)により販売されている)を使用して、粘性溶液を脱酸基化蒸留水(3×1000 ml)に対して3日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール(20 ml)に溶解した。コポリマーのIRスペクトル: 第18図。

例8: 1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシロキシ(ethylhexyloxy))ベンゼンの調製

A下で乾燥メタノール(100 ml)にナトリウム金属(6.50 g, 283 mmol)を溶解してナトリウムメトキシドの2.5 M溶液を得た。乾燥メタノール(150 ml)中の4-メトキシフェノール(29.3 g, 236 mmol)溶液を添加し、この混合物を加熱して30分間、還流した。室温まで冷却した後、乾燥メタノール(150 ml)中の1-ブロモ-2-メチルペンタン(46.5 g, 259 mmol)溶液を一滴ずつ添加した。次いで、混合物を加熱して18時間、還流した。真空中で溶媒を除去し、残留物をエーテル(200 ml)に溶解し、希釈水酸化ナトリウム水溶液(500 ml)および水(500 ml)で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥し、真空中で濃縮した。120℃/0.1 mm Hgで蒸留することにより、24.2 g (43%)の1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼンを得た。

例9: 1,4-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ)ベンゼンの調製

塩酸(37%, 90 ml)と、フォルムアルデヒド(39%, 70 ml)と、1-メトキシ

残留物を得、この残留物を最小量の高沸点ヘキサン(50 ml)に溶解した。この溶液を水の冷たさのメタノール(300 ml)に注入した。吸引下で沈殿を濾過し、乾燥して15.5 g (75%)の1,4-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)ベンゼン、a.p. 78–80℃を得た。 $^1\text{H NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, 3 H), 1.04 (d, 3 H), 1.22–1.55 (m, 4 H), 1.95–2.05 (m, 1 H), 3.73–3.90 (m, 2 H), 3.85 (s, 3 H), 4.62 (s, 2 H), 4.64 (s, 2 H), 6.89 (s, 1 H), 6.92 (s, 1 H), $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 14.3, 17.1 (両方とも CH_3), 20.0, 35.7 (両方とも CH_2), 33.0 (CH), 41.3, 41.4 (両方とも CH_2Cl), 56.3 (OCH₃), 73.9 (OCH₃), 113.4, 114.1 (芳香族 CH), 126.8, 127.0, 150.8, 150.9 (ipso C), IR (KBr): 2958 (m), 1517 (s), 1466 (m), 1414 (s), 1263 (s), 1230 (s), 1036 (s), 734 (s), 696 (s) cm^{-1} , MS (EI): m/z (%) = 304 (18), 220 (38), 84 (41), $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}$ についての計算値: C 59.02, H 7.26, 実測値 C 58.14, H 6.97。

例6: α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)-p-キシレンの調製

乾燥メタノール(200 ml)中の1,4-ビス(クロロメチル)-2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)ベンゼン(14.5 g, 47.3 ml)懸濁液にテトラヒドロチオフェン(tetrahydrothiophene) (20.9 ml, 237 mmol)を添加した。固形物を溶解して10分以内に透明な溶液を形成した。次いで、この溶液を50℃まで17時間、加熱した。真空中で溶媒を完全に除去し、残留物を乾燥アセトンで処理し、次いで吸引下で濾過し、乾燥して12.7 g (56%)の α , α' -ビス(テトラヒドロチオフェニウムクロリド)-2-メトキシ-5-(2'-メチルペンチロキシ)-p-キシレンを得た。 $^1\text{H NMR}$ (250.1 MHz, CD_3OD): δ = 0.97 (t, 3 H), 1.10 (d, 3 H), 1.26–1.61 (m, 4 H), 2.04 (m, 1 H), 2.23–2.53 (m, 8 H), 3.55 (br, s, 8 H), 3.86–4.05 (m, 2 H), 3.97 (s, 3 H), 4.56 (s, 2 H), 4.57 (s, 2 H), 7.35 (s, 1 H), 7.37 (s, 1 H), $^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz, CD_3OD): δ = 14.7, 17.5 (CH_3), 21.1, 29.7, 29.8, 34.3 (CH_2), 36.9 (CH), 43.1, 43.2, 44.5, 44.6, 44.8 (CH_2), 57.1 (OCH₃), 75.8 (OCH₃), 116.5, 117.3 (芳香族 CH), 121.3, 121.6, 153.0, 153.3 (ipso C), IR

-4-(2'-エチルヘキシロキシ (ethylhexyloxy)) ベンゼン (24.2 g, 101 mmol) と、ジオキサン (120 ml) とよりなる混合物を 0℃で20分間、塩化水素で飽和させ、室温で3時間、攪拌した。次いで、0℃でフォルムアルデヒドをさらに 50 ml 添加し、この混合物に塩化水素を10分間、吹き込んだ。室温で3日間攪拌した後、混合物を加熱して 3.5時間、蒸発した。次いで、溶媒を完全に除去して淡黄色の固形残留物を得、この残留物を最小量の高沸ヘキサン (75 ml) に溶解した。この溶液を氷の冷たさのメタノール (300 ml) に注入した。吸引下で沈殿を通過し、メタノール (200 ml) で洗浄し、乾燥して 21.7 g (63%) の 1, 4-ビス (クロロメチル) -2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) ベンゼン、*m.p.* 58-60℃を得た。母液からさらに 5.48 g (16%) のビス (クロロメチル) -2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) ベンゼン、*m.p.* 53-55℃を得た。¹H NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.96 (s, 6 H), 1.26-1.75 (m, 9 H), 3.74-3.86 (m, 2 H), 3.83 (s, 3 H), 4.06 (s, 4 H), 6.89 (s, 1 H), 6.90 (s, 1 H), IR (KBr): 2924 (m), 1516 (s), 1466 (m), 1415 (s), 1263 (s), 1227 (s), 1182 (m), 1032 (s), 733 (s), 700 (s), 614 cm⁻¹ (m)。

例 10: α, α'-ビス (テトラヒドロチオフェニウムクロリド) -2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) -p-キシレンの調製

乾燥メタノール (75 ml) 中の 2, 5-ビス (クロロメチル) -1-メトキシ-4-(2'-エチルヘキシロキシ) ベンゼン (4.89 g, 14.4 mmol) 懸濁液にテトラヒドロチオフェン (5.4 ml, 72 mmol) を添加した。次いで、この混合物を 50℃まで 22時間、加熱した。真空中で溶媒を完全に除去し、残留物を乾燥アセトンで処理し、次いで吸引下で濾過し、乾燥して 4.36 g (59%) の α, α'-ビス (テトラヒドロチオフェニウムクロリド) -2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) -p-キシレンを得た。¹H NMR (250.1 MHz, CD₃CO): δ = 0.89-1.04 (m), 1.18 (t, J = 7.0 Hz, 3 H), 1.29-1.65 (m, 8 H), 1.82 (m, 1 H), 2.32-2.55 (m, 8 H), 3.50-4.56, 4.57 (両方とも s, 2 H, CD₃CO), 7.38および 7.39 (両方とも s, 1 H, 芳香族 H)。IR (KBr): 2948 (広い, m), 1514 (s), 1460 (m), 1399 (s), 1312 (m), 1229 (s), 1033 (s), 703 cm⁻¹ (m)。

るエレクトロルミネッセンススペクトルを第28a図および第28b図に示してある。5% PPV/95% MEH-PPV および 20% PPV/80% MEH-PPV の両方は約 8 V のターンオン電圧を有していた。

例 13

メタノール溶液からスピンコートされたテトラヒドロチオフェニウム (THT) 脱離前駆体ポリマー (第32図a) を経て調製された PPV の先の PPV EL装置を構成した。この前駆体はその共役生成物に対して不安定であり、220℃で2時間加熱することによって完全に転化される (第32図c)。

THT-脱離基をメトキシ (MeO)-脱離基と置き換えることによって、もっと安定な前駆体 (第32図b) が形成される。これは、(メタノール溶液からの THT 前駆体のように) クロロフォルム中の溶液からスピンコートすることによって容易に処理することができる。MeO-脱離PPV 前駆体を、300℃において真空中で12時間熱転化することにより、非常にわずかな熱脱離を生じて共役および非共役単位のコポリマー (第32図d) を残留させる。これは THT-脱離PPV および MeO-脱離PPV の吸収スペクトル (第33図) からはっきり分かる。これらの両PPV 前駆体の吸収スペクトルは非常に類似している。THT-脱離PPV の吸収スペクトル (第34図) においては、著しい変化が起こっており、MeO-脱離PPV の吸収スペクトル (第35図) では、微々たる変化が起こっている。明らかに、両生成物は室温でその後の変化に対してその後非常に安定であり、市販の EL 装置における発光物質として非常に適している。

MeO-脱離PPV で装置を製造した。ITO 基板を超音波浴において初めはアセトン、次いでプロパン-2-オール (propan-2-ol) で洗浄した。次いで、この基板に前駆体物質をスピンコートした。次いで、装置を真空中 300℃で12時間、転化した。次いで、6.10⁻⁶ Torr より小さい圧力において真空蒸着を行うことによりアルミニウム頂部コンタクトを 2-500 Å の厚さに蒸着した。

この装置の性能は、10 V より低い作動電圧、ダイオード電流/電圧特性および非常に線形の電流/輝度応答性、および少なくとも係数 2 だけ僅かに向上した量子効率 (第36図および第37図) を持ち、THT 脱離前駆体ポリマーを経た調製された PPV を用いて作成されたものよりも悪化を示さない。

例 11

メタノール (10 ml) 中の α, α'-ビス (テトラヒドロチオフェニウムクロリド) -p-キシレン (0.92 g, 2.6 mmol) および α, α'-ビス (テトラヒドロチオフェニウムクロリド) -2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) -p-キシレン (0.11 g, 0.22 mmol) をアルゴンで脱酸素化し、氷浴で冷却した。アルゴンで脱酸素化した氷の冷たさの水酸化ナトリウム水溶液 (0.4 M, 2.6 mmol, 6.5 ml) を一滴滴添加し、反応混合物を不活性雰囲気下 0℃で2.5時間、攪拌状態に設置した。塩酸 (0.4 M, 0.8 ml) の添加により反応を停止した。次いで、12400 の分子過カットオフのセルロース透析管 (シグマケミカル Co., Ltd. (ドルセット、英国) により販売されている) を使用して、粘性溶液を脱酸素化蒸留水 (3×2000 ml) に対して3日にわたって透析した。真空中、室温で、透析管に残っている物質から溶媒を完全に除去した。残留物を乾燥メタノール (20 ml) に溶解した。コポリマーの IR スペクトル: 第22図。

例 12

乾燥テトラヒドロフラン (20 ml) 中の 1, 4-ビス (クロロメチル) -2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシロキシ) ベンゼン (0.95 g, 2.9 mmol) および α, α'-ジクロロ-p-キシレン (0.05 g, 0.29 mmol) の溶液を乾燥テトラヒドロフラン (120 ml) 中のカリウム tert-ブトキシド (95%, 2.5 g, 22 mmol) 溶液に15分にわたって添加した。次いで、この混合物を室温で21.5時間、攪拌した。その結果得られたオレンジ色の混合物をその容量の10%まで減少 (reduce) し、メタノール (500 ml) に注入した。沈殿を吸引下で濾過し、テトラヒドロフラン/メタノールから再結晶化してポリマー 101 mg を得た。¹H NMR (CD₃Cl): 第24図。コポリマーの IR スペクトル: 第25図。

MEH-PPV、5% PPV/95% MEH-PPV および 20% PPV/80% MEH-PPV の吸収スペクトルは第26図に示す如くである。ホルミネッセンススペクトル (第27a図、第28a図および第31a図) は PPV 単位の数が増大すると、ルミネッセンスが期待通り高いエネルギーのものであることを示している。ITO およびアルミニウムコンタクトを有する標準構成で EL 装置を製造し、物質はエレクトロルミネッセンス (第29a図、第29b図、第30a図および第30b図) を示した。対応す

る MeO-脱離PPV の発光スペクトルは、THT-脱離PPV における 2.25 eV の場合と比較して、2.5 eV でのピーク発光において著しく異なっている。発光は THT-脱離PPV の場合の緑がかった黄色とは対照的に青がかった緑である。これは共役および非共役配列のコポリマーである。転化したときの MeO-脱離PPV の場合に一致しており、発光は小さい共役配列から生じるが、完全に共役となっている PPV におけるよりも高いエネルギーで生じる (第37図)。

かくして、注意深い転化条件によれば、PPV のコポリマーを使用して、向上した効率をもって異なる色のエレクトロルミネッセンス発光を達成することができる。

例 14

PPV および DMeOPPV のランダムコポリマーにより共役ポリマーのバンドギャップを制御する手段、および多色 EL 装置およびチャネル導波路 (waveguide) の構成の可能性が得られる。

これらのコポリマーは初めは前駆体形態において調整され、この前駆体形態はメタノールに可溶であって、少なくとも3つの異なるモノマー単位、すなわち、DMeOPPV の MeO-脱離モノマー前駆体とすべてのコポリマー前駆体のポリマーとの両方の紫外線吸収スペクトルにおける強い 1094 cm⁻¹ の吸収によりわかるように、THT-脱離基を有する PPV 前駆体モノマー単位と、THT-脱離基を有する DMeOPPV モノマー単位と、確かに、(DMeOPPV THT-脱離単位を置換するメタノール溶液により形成された) MeO-脱離基を有する DMeOPPV モノマー単位とよりなる。少量の第4のモノマー単位、すなわち、(PPV THT-脱離単位を置換するメタノール溶液により形成された) MeO-脱離基を有する PPV モノマー単位が存在する可能性はある (第39図 (a))。

これらのコポリマーの (EL 装置に使用する場合には 1000 Å 程度の) 薄フィルムは前駆体溶液をスピンコートすることによって得ることができる。上記フィルムは熱転化により、機械的且つ熱的に耐久性のフィルムが得られる。コポリマーモノマー単位比を線形に変化させることにより、転化コポリマーの吸収端を正確に制御し得ることがわかる (第40図)。代表的には、フィルムを 220℃で2時間、転化する。より完全に共役された物質はより低いバンドギャップを有する。PPV

単位にDMeOPPV単位を加えることによりバンドギャップが制御された状態で増大することから、共役が促進して減少することを示している。FTIRデータはコポリマーが転化されたときに部分的にだけ共役されることを示している(第41図)。

それでも、1094 cm^{-1} で著しい吸収があり、メトキシ脱離基を有するDMeOPPVのモノマー単位が共役形態には転化されていることを示し、共役配列および非共役配列よりなるコポリマーのままである。かくして、共役度は存在するDMeOPPV単位の数に伴って変化する(第42図)。

メトキシ脱離基を有するDMeOPPVホモポリマーを完全に転化させるには、メトキシ基の消失を触媒作用する酸の不存在下で前駆体を加熱することが必要である。TBT-脱離基が脱離すると、酸もまた発生される。かくして、PPVおよびDMeOPPVよりなるコポリマーにおいては、さらに、過剰の酸が電極を損傷させてしまう場合に自己生成した酸を内部捕獲する方法により、または、単に酸の存在下で前駆体フィルムを加熱する方法により、メトキシ脱離基を有するDMeOPPVのモノマー単位を共役形態に転化して、バンドギャップをさらに減じ且つバンドギャップのさらなる制御を行うことが可能である。

濃縮HCl中を通されたアルゴン流中、220℃で2時間、コポリマーのスピンコートフィルムを転化することにより、ポリマーの吸収バンドギャップが、真空中220℃で転化された同様なフィルム以上に低エネルギーへ変位される(この変位は酸転化フィルムがより完全に共役されたことを示している)ことがはっきりと観察される。これは、FTIR吸収測定を行えば、コポリマーを酸転化した場合にのみ、1094 cm^{-1} の吸収が消失することにより支持される。また、いずれかの技術による2時間の転化により、さらなる変化に対して安定な物質が得られる(第43図および第44図)。

ガラス基板上のスピンコートコポリマーを最初に真空中において数100℃で低減ベーク(bake)して転化することにより、フィルムからの酸イオンの拡散速度は低減されてメトキシ脱離単位の転化を引き起こす高い可能性をもたらす。引き続き真空中220℃でベークを行うことにより室温で十分に安定な物質を生じる。真空中220℃まで直接加熱された物質以上に、バンドギャップの著しい低下が達成される。かくして、これらの物質のバンドギャップを調整するさらなる方法が

存在する(第44図)。

発光された光の波長が物質のバンドギャップに大きく従う(物質のバンドギャップの増大が発光された光の波長の同様な減少を引き起こす)ので、これらの共役ポリマーにおけるバンドギャップを制御するいかなる方法もエレクトロルミネッセンス装置における発光された光の色(または光学の励起化のホトミネッセンスの色)を著しく制御すると言ったことを強調すべきである。ポリマーフィルムを横切るバンドギャップのこの空間制御についての空間精度はポリマーフィルムの厚さ程度、すなわち、1000Åのものである。

他のコポリマー(30%コポリマー)フィルムをガラス基板上にスピンコートし、熱転化前に、500Åのアルミニウムをシャドウマスクを介して 6.10^{-8} torrより小さい圧力で真空蒸着した。次いで、この試料を真空中220℃で20時間、ベークして完全転化を容易にした。次いで、試料を弱水酸化ナトリウム溶液でエッチングしてアルミニウムを除去した。このポリマーフィルムはエッチング工程により影響されなかった。しかしながら、ポリマーはパターン化されたままである。アルミニウムが存在していた場所については、ポリマーは見た目には深いオレンジ色であり、アルミニウムによりポリマーフィルム中の酸イオンの捕獲が高められているために共役度が大きいことを示している。これは、アルミニウムにより初めに被覆されていた薄い領域の吸収帯が低エネルギー側にシフトすること(第45図)およびホトミネッセンス発光(第46図)により実証される。かくして、コポリマーのバンドギャップは制御されて、同じフィルムの異なる領域においても、単一のE1光源からの多色発光の可能性をもたらす。

また、このようなパターン化はチャンネル導波路の製造に適用し得る。上記のような他のパターン化装置を製造し(10%コポリマーから)、アルミニウムがエッチングされた場所においては、バンドギャップおよび吸収度の同じ関連した低下があり(第47図)、また同じ領域からのホトミネッセンス発光のエネルギーの低下があった(第48図)。光をHe-Neレーザから第1TEモード内にカップリングすることにより、633 nmにけるこれらの2つの領域の屈折率を測定した。より少なく共役された物質の屈折率を測定した結果は1.564(0.002)であり、(アルミニウムによる封じ込め下で転化した場合の)より多く共役された物質の屈折

率を測定した結果は1.620(0.002)であった。この結果は、屈折率がバンドギャップとは逆に変化するという誘電媒体中における光の伝播についての簡単な分散理論に一致している。かくして、ポリマーのパターン化は、1000Å程度の長さ規模まで、ポリマーフィルムを横切る屈折率の空間制御を可能にする。代表的な導波路構造(例えば、チャンネル導波路)の場合、物質のチャンネルを、周囲の物質の屈折率より高い屈折率によって、導くべき光の波長程度だが、これより小さい精度に(すなわち、He-Neレーザからの633nmの発光の場合、6000Å程度の精度に)定めることが必要である。明らかに、PPVおよびDMeOPPVよりなるコポリマーをパターン化する方法は、高屈折率の領域をこの高屈折率領域に閉じ込めて導くべき光の波長より小さい大きさに定めることができるので、導波路構造を容易に製造することができる。

その結果のコポリマーの性質をより十分にホモロゲナイズするために、装置の構成について後述するような条件と同一条件下でガラス上にスピンコートし(工程(c))、次いで対応する装置と並べて熱転化した(工程(d))試料から、吸収スペクトルを得た。かくして、これらの結果により、コポリマー組成物よりなるポリマー電子構造体に及ぼす効果を直接観察することができる。第2a図は、装置構造において横切し、性能を後で例示する、パラフェニレンビニレン、2,5-ジメトキシパラフェニレンビニレンおよび前転化前駆体単位よりなる($R = \text{OCH}_3$ の場合の一般式II)のコポリマーの組成物についての一組のスペクトルを示している。これらのスペクトルはすべて、それらの $\pi-\pi^*$ 光学遷移についての立ち上がり作用およびそれらの吸収ピークのエネルギーを容易に比較し得るように同一のピーク吸収に釣り合わせたものである。また、比較のために、「有機溶媒に可溶な前駆体ポリマーから調整されたポリアリレンビニレン(polyarylene vinylene)フィルム」(S. トキト(Tokito)等、ポリマー、31、1137(1990))に先に示されているようにして得られたPDMPVホモポリマーの吸収スペクトルを示してある。これらのスペクトルでは、前駆体コポリマー($R = \text{OCH}_3$ で、 $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_4-$ である構造I)中の2,5-ジメトキシパラフェニレンビニレンへの前駆体の単位の相対含有量を増大すると、吸収ピークのエネルギーが高いエネルギーへ偏移すると言った明瞭な傾向がある。この移動は、

上記のように且つ第2a図および第2b図に示したように、PDMPVがPPVより低いエネルギーギャップを有するので、完全に共役されたコポリマーについての予想に反している。第2a図においては、曲線(a)は100%PPVであり、(b)は95% PPV / 5% PDMPVであり、(c)は90% PPV / 10% PDMPVであり、(d)は85% PPV / 15% PDMPVであり、(e)は80% PPV / 20% PDMPVであり、(f)は70% PPV / 30% PDMPVである。同様に、これは、95% PPV / 5% NMP-PPV、90% PPV / 10% NMP-PPVおよび80% PPV / 20% NMP-PPV(第19図)の場合および95% PPV / 5% MEH-PPV、90% PPV / 10% MEH-PPVおよび80% PPV / 20% MEH-PPV(第23図)の場合にも観察された。しかしながら、データは、熱処理中における前駆体単位の不完全転化と一致している。その結果、非共役配列が残り $R = \text{OCH}_3$ である場合の構造IIに、これらの配列が電子非局在化を妨げて実効的な共役長を制限し、かくして $\pi-\pi^*$ 遷移エネルギーを高めている。これらの残留配列は主として2,5-ジメトキシパラフェニレンビニレンへの前駆体と関連しているが、PPVへの前駆体と関連したメトキシ脱離基、すなわち、熱処理により完全には除去されないPPVに対するメトキシ脱離基前駆体ポリマー($R = \text{OCH}_3$ の場合の構造II)も存在し得る。ここで利用される熱転化手順下での2,5-ジメトキシパラフェニレンビニレンおよびパラフェニレンビニレンへのメトキシ前駆体の転化不足は、「有機溶媒に可溶な前駆体ポリマーから調整されるポリアリレンビニレンフィルム」(S. トキト(Tokito)、T. ムラタ(Murata)、T. ツツイ(Tsutsui)およびS. サイトウ(Saito)等、ポリマー、31、1137(1990))に先に示されているように、メトキシ脱離基を脱離し難いことに起因しており、メトキシ脱離基の完全脱離のためには酸触媒を必要とする。PPVへの前駆体の転化が実際にその副生成物のうちの1つとして酸を遊離するが、真空中の加熱により転化された酸フィルムコポリマー試料においては、この酸はあまりにも急速に除去されるので、2,5-ジメトキシパラフェニレンビニレンへの前駆体の転化を完全にするには効果的ではないことを強調しておくべきである。しかしながら、静的溶媒浸透成形により調整された厚いフィルム試料では、メトキシ前駆体の転化程度は著しく高められる。これは一様に黄色の屈いフィルム試料と違って、コポリマー中

の2, 5-ジメチルキシーパラフェニレンビニレンへの前駆体の含有量が増大するにつれて次第に赤くなるそれらの色で明らかに立証される(不運にも、これらのフィルムは光吸収測定のためには厚過ぎる)。また、2, 5-ジメチルキシーパラフェニレンビニレンおよびパラフェニレンビニレンへのメトキシ前駆体のベンジル(benzylic)炭素上のメトキシ炭素基と関連した赤外線スペクトル中の特徴的なC-O伸縮振動の強さが転化中減少することにより立証される。この挙動は、厚いフィルムのバルクからの酸の消失速度がより低いからメトキシ前駆体の単位とより大きい相互作用を行い、その結果、それらの転化が大きくなると理解することができる。さらに、薄いスピノコートフィルムと、厚い溶液流延成形フィルムとの間のこれらの相違点を支持する証拠がそれらのホトルミネッセンススペクトルから得られる。ここにおける議論は、(1) 2, 5-ジメチルキシーパラフェニレンビニレンへの前駆体の単位の10% / パラフェニレンビニレンへの前駆体の単位の90%、および(2) 2, 5-ジメチルキシーパラフェニレンビニレンへの前駆体の単位の20% / パラフェニレンビニレンへの前駆体の単位の80%から調製されたコポリマー前駆体の薄いスピノコートフィルムおよび厚い溶液流延成形フィルムの熱転化に従って得られたコポリマーの代表的な場合に限られる。第3a図および第3b図においては、それぞれ、場合(1)の薄いスピノコートフィルムおよび厚い溶液流延成形フィルムについての発光スペクトルが示されている。第4a図および第4b図には、それぞれ、場合(2)の対応するスペクトルが示されている。比較のために、第5a図および第5b図はPPVおよびPOMDPVホモポリマーについてのホトルミネッセンススペクトルを示しており、後者のPOMDPVは、前駆体単位の転化が完全でないなら、前駆体単位の質的な転化を確保するように、H₂Oを含有する窒素ガス流の下での酸触媒作用下の熱転化により調製されたものである。真空中で熱転化されたスピノコートフィルムが、静的溶液流延成形に従う以外は同じ転化条件下で同じ前駆体溶液から得られたより厚いフィルムとは著しく異なる発光を示すことは第3図および第4図のスペクトルからすぐに明らかである。しかも、薄いスピノコート試料はPPVにおけるより高いエネルギーにあるスペクトル(第5a図)を有する一方、より厚い静的溶液流延成形試料はPPVに対して赤方偏移され、従ってPOMDPVに見られる発光スペクトル

酸触媒作用による熱転化により得られたPTVホモポリマーからのホトルミネッセンス発光が極めて弱く、量子効率が 10^{-5} 以下またはその程度程度できるとき、 $\pi-\pi^*$ 光遷移についての立ち上がりより大きいエネルギーで現れることが以前に報告された。

パラフェニレンビニレンおよび2, 5-ジメチルキシーパラフェニレンビニレンへの前駆体のコポリマーにおいては($R=OCH_3$ および $R^1=R^2=-(CH_3)_2$ の場合の構造(1))、真空中で熱転化された薄いスピノコート試料の吸収スペクトルはPPVで見られるよりも高いエネルギーへの吸収ピークの位置の偏移を示す一方、同一条件下で転化された厚い溶液流延成形フィルムについてのホトルミネッセンス発光スペクトルはPPVにおけるものに対してほとんど偏移を示さない(第9a図、第9b図および第9c図参照)。第8図において、曲線(a)は100%PPVであり、(b)は95%PPV/5%POMDPVであり、(c)は90%PPV/10%POMDPVである。薄いスピノコート試料の吸収スペクトルで観察されるより高いバンドギャップエネルギーの説明は以下の如くである。すなわち、ジメチルパラフェニレンおよび隣接したビニレン単位の $SP^2-\pi$ 軌道を平面から傾けるメチル基とビニルプロトンとの立体相互作用によるか、酸触媒作用下の転化の不存においては、2, 5-ジメチルキシーパラフェニレンビニレンおよびパラフェニレンビニレンへのメトキシ前駆体からのメトキシ脱離基の脱離が不完全であり、その結果、コポリマー構造が未転化の非共役前駆体単位により互いから分離された共役部分を含有することのいずれかによるか、あるいは両方の組み合わせにより、形成したままのコポリマーは共役の分裂部分を含有するからである。

本発明者達は、ガラススライド上にスピノコートされた10%ジメチルキシーPPV/90%PPV前駆体ポリマーよりなるフィルムの一部を熱処理前に(約4mmの幅の)蒸着アルミニウム細片により(約2.5cm²の)キャッピングすることにより、熱転化中にフィルムから放出された酸のうちのいくらかを捕獲した。次いで、前駆体を上記のように加熱して厚さ100nmのフィルムを覆し、希釈水酸化ナトリウムを使用してアルミニウムを除去した。アルミニウムで予め被覆されていた領域(オレンジ色)と、アルミニウムが存在しなかった領域(黄色)との間ではっきりとした違いがあった。これらの両領域についての光吸収スペクトルを

ルの方に偏移しているスペクトル(第5b図)を示している。

かくして、装置構造体に組み入れられるコポリマーの電子構造をコポリマー前駆体中に存在する構成成分の選択と、装置作製に使用される転化条件とによって調整し得ることが明らかである。パラフェニレンビニレンへの前駆体の単位のうちの幾つかを2, 5-ジメチルキシーパラフェニレンビニレンへの前駆体の単位へ変えることにより、転化が単に熱的であるか、あるいは酸触媒作用を伴うかに応じて、2つの異なる効果を及ぼす。単に熱的な転化の場合、不完全脱離が起こるので、結果的に生じる共役部分が残りの非共役前駆体単位により分離されてエネルギーギャップをホモポリマーPPVのエネルギーギャップに対して増大させ、且つホトルミネッセンス発光を青色偏移させ、PPVにおけるより高いエネルギーで起こさせる。酸触媒作用下の熱転化の場合、脱離は実質的に完全であり、その結果、エネルギーギャップが減少し、ホトルミネッセンス発光が赤色へ偏移する。

パラフェニレンビニレンへの前駆体および2, 5-チエニレンビニレンへの前駆体よりなるコポリマーの場合にも($R=H$ および $R^1=R^2=CH_3$ の場合の構造II)、同様な状況が持ち上がる。真空中で熱転化されたコポリマーの薄いスピノコートフィルムの吸収スペクトルはPPVで見られるより高いエネルギーへの吸収ピークの位置の偏移を示し(第6図参照)、一方、同一条件下で転化された厚い溶液流延成形フィルムについてのホトルミネッセンス発光スペクトルはPPVにおけるホトルミネッセンス発光スペクトルに対して赤色偏移を示す(第7(a)図、第7(b)図および第7(c)図参照)。第6図において、曲線(a)は100%PPVであり、(b)は95%PPV/5%PTVであり、(c)は90%PPV/10%PTVである。かくして、2, 5-チエニレンビニレンのメトキシ炭素基前駆体単位の転化は薄いフィルムにおいては、パラフェニレンビニレンスルフォニウム塩の前駆体転化の酸触媒生成物により促進される酸触媒作用による脱離によって高められる。「ポリ2, 5-チエニレンビニレン」における光学挙動(J. J. プラセツ(Prasetsky), R. F. コラネリ(Colaneri), O. O. C. ブラッドリー(Bradley), R. A. ローレンス(Lawrence), R. L. フリエンド(Friend), R. ムラタ(Murata), S. トキト(Tokito), T. ツツイ(Tsutsui)およびS. サイトウ(Saito)著、Phys. Rev. B 41, 10585 (1990))において、メトキシ脱離基前駆体ポリマーの

第16図に示してあり、この図から、アルミニウムで予め被覆した領域については、約0.2 eVの赤色の方へのバンドギャップの偏移があることがわかる。これらの両領域についてのホトルミネッセンススペクトルを第17図に示してある。これは同じポリマーフィルムの異なる領域における共役程度を制御してこれらの異なる領域から異なる発光色を生じることができるとを示している。

エレクトロルミネッセンス(EL)構造体の作製

EL装置の構造体は発光領域のいずれかの側に2つの電極を必要とする。ここに示す例では、透明な基板に連続の層を堆積することにより装置を作製したが、他の構造体も、ポリマーフィルムの平面内にパターン化することにより活性(すなわち、発光)領域を定めて、製造することができる。電極材料の選択は、ポリマーフィルムへの電荷キャリアの効率的な注入を達成するために必要により定められ、好ましくは負および正の電極としてそれぞれ電子および正孔を注入する材料を選択するのが望ましい。国際特許出願第PCT/GB90/00584号(公開第PCT/WO9013148号)においては、発光層としてPPVを使用し、負電極としてアルミニウム、非晶質シリコン、銀/マグネシウム合金を選択し、正電極として薄い酸化物質被膜を有するアルミニウム、金およびインジウム酸化物を選択することが記載されている。これらの組み合わせの多くは満足すべきものであるとわかった。コポリマーの多くの異なる組成を検討したこの特許の開示においては、接触層の選択としては、一般に便宜上、負電極用にアルミニウム、正電極として酸化物質被膜を有するアルミニウムを選択した。また、負電極としてカルシウムを使用し、正電極としてインジウム/スズ酸化物を使用した。この組み合わせで得られる結果が、電極材料の他の選択で予測される挙動を良好に示すことが期待される。

この作業に使用されたすべての装置について使用された手順は下記のごとくである。

- プロパン-2-オール溶液における透明なガラス基板(調製済のスライド)。
- 標準の真空蒸着器(ベース圧力 2×10^{-6} mbar)におけるアルミニウムの蒸着によりアルミニウム底部接触層を蒸着。通常、1cm²の4つの細片を蒸着

し、アルミニウムフィルムの厚さを調整して導電性だが半透明なフィルム (9 ~ 12 nm) を得た。次いで、アルミニウムを室温で空気中にさらして表面酸化被膜を形成した。

(c) ダイナパート (Dyna-Part) PRS14E スピンコータを使用してスピンコーティングによりメタノール溶媒から前駆体ポリマーを付着した。これは、2000 回/分の回転速度で溶剤キャビネット内で行い、50~150 nm の厚さ範囲のポリマーフィルムを製造した。

(d) 前駆体を熱処理して共役ポリマーに転化した。これはアルゴン雰囲気グローブボックス内の真空引きオープン (ベース圧力 10^{-6} mbar) で行った。使用した熱処理は 220℃までの加熱が30分、220℃での加熱が2時間と5時間との間、室温までの冷却が3時間であった。

(e) 1 mm 幅の細片を90°だけ回転させた以外は上記項 (b) と同様にしてアルミニウム頂部接触子の蒸着を行って、各々 1 mm² の計16個の独立してアドレス可能な装置を得た。アルミニウムの厚さは代表的には、良好な接合を確保するために、且つ散発を装置の活性部品に近づけないようにいくらかの封じ込めをもたらすために50 nm であった。

装置の測定

プログラミング可能な電圧源 (キートリ (Keithley) モデル230) を使用して底部接触子 (表面酸化被膜付きアルミニウム) に正のバイアスを印加した。頂部接触子とアースとの間に接続されたキートリ (Keithley) モデル195 DVM によって、装置を通る電流を測定した。面積の大きいシリコン光電池 (活性面積 1 cm²、ラジオスペース (Radio Spares) カタログ第 RS 303-674 号) で光出力を測定した。

PPV、ホモポリマーと、90%パラフェニレンビニレン/10% 2,5-ジメチキシー-パラフェニレンビニレン前駆体単位から合成された前駆体ポリマーのスピンコート層フィルムの真空中における熱転化により得られたコポリマーと、90%パラフェニレンビニレン/10% 2,5-チエニレンビニレン前駆体単位から合成された前駆体ポリマーのスピンコート層フィルムの真空中における熱転化により得られたコポリマーと、90%パラフェニレンビニレン/10% 2-メトキシ-

5- (2'-メトキシペンチロキシ) -パラフェニレンビニレン前駆体単位から合成された前駆体ポリマーのスピンコート層フィルムの真空中における熱転化により得られたコポリマーとの代表的結果を、電流対電圧および光出力対電圧特性を示す第10図、第11図、第12図、第20図および第21図に示してある。第10図においては、底部接触子の厚さは 110 Å であり、頂部接触子の厚さは1300 Å であり、エレクトロルミネッセント層の厚さは 900 Å である。第11図においては、対応する厚さの値は 120 Å、1000 Å および1450 Å であり、第13図においては、対応する厚さの値は190 Å、1370 Å および1070 Å である。すべての装置に同様な電流対電圧特性が見られ、電流注入のための駆動電圧は約 25 ~ 40 V である。また、電流と光出力との間におおまかな線形関係が見られた (これにより装置の効率がこのプロットの勾配により簡単に特徴付けられる)。

光出力がコポリマーの選択に伴って強く変化し、またPPV、ホモポリマーの効率に対して測定した場合、コポリマーの幾つかが非常に強く高められた効率を示すことがわかる。量子効率の変化は、PPV およびPDMOPVへの前駆体間で、PPV およびPTV への前駆体間で、PPV およびPDMOPV への前駆体間で、並びにPPV およびMOP-PPV への前駆体間でそれぞれ形成された前駆体コポリマーのスピンコート層フィルムの真空中での熱転化から得られたコポリマーについて実際に測定したものとして (光検出器中の電流/E L 装置を通る電流として) 第13図、第14図、第15図および第31図に示してある。プロットは多数の装置についての幾つかのデータを示しており、同じ名目の組成よりなる装置間に明らかなばらつきがある。これは、非一様な厚さ、捕獲されたダスト粒子等のような装置における不均質性に起因し、各組成物の効率のより良好な値はE L 装置の本来の挙動の真の表示を示すものと考えられる。PPV/PDMOPVコポリマーは PDMOPV が 5~15% の範囲で効率の非常に大きな向上を示し、10%で最も良好な結果を示し、この場合、PPV について得られたもの以上の向上は約50%の係数で得られるものである。PPV /PTV コポリマーはこのような挙動を示さない。これは、「ポリ(2,5-チエニレンビニレン)における光励起」(A. J. b プラセット (Braslette)、M. P. コラネリ (Colaneri)、D. D. C. ブラッドリー (Bradley)、R. A. ローレンス (Lawrence)、R. H. フリエンド (Friend)、H. ムラタ (Murata)、S. トキト (Tokito) およびS.

サイトウ (Saito) 著、Phys. Rev. B 41、10586 (1990)) におけるようなホモポリマーで見られるホトミネッセンス (10⁻³より小さいまたはその程度) についての非常に低い量子収率に匹敵し得る。PPV/PDMOPV の場合、PPV、ホモポリマー以上の向上が10%PDMOPV で見られるが、変化は PPV /PDMOPVコポリマーの場合ほど著しくはない。

90/10% PPV/PDMOPVコポリマーについて得られたここに示す装置の最大の測定効率は10⁻³%に近い。装置におけるE L層の実効率を得るには、光検出器の効率 (50%) に対して、E Lの集光効率 (24%) およびA 1 半透明層の光透過率 (30%) を修正することが必要である。これらの係数を含む場合、このような装置におけるE L層の実効率が 0.3%位に高い。この値は他の物質で作製されたE L装置の性能と比較して非常に優れている。

PLおよびE Lが、単一のポリマーフィルムについて記録された発光の類似性により立証されるように、ポリマーにおける同じ励起状態に起因するので、PL およびE Lについての効率間の対応性がおおまかに期待される。しかしながら、後述のように、いくらかの相違がある。

ルミネッセンスについての効率は、一部、物質の固有特性であり (すなわち、すべての試料について同じ値を有し)、おそらく試料の実際の形態および試料に対する界面の性質にも依存している。かくして、E L構造体用に使われる層フィルムにおいては、ポリマーフィルムと電極材料との間の界面への励起状態が移動する結果、励起状態の非放射崩壊が起こり、かくしてルミネッセンスについての効率がその固有値より低く降下することが予測されるだろう。その場合、コポリマーにおける励起状態の運動を制限することによる効果はポリマーの固有特性を向上させることにより、且つ界面領域への励起状態の運動を減らすことにより量子収率を向上させることである。かくして、コポリマーのうちの幾つかのもののE Lにおいて測定された量子収率の向上は非常に大きい係数で得られ (×50)、PLについての収率を向上させる係数よりかなり大きい。

2種またはそれ以上の異なるモノマー単位よりなるコポリマーにおいて達成される、最高被占エネルギー順位と最低空エネルギー順位との間の半導体エネルギーギャップの局所状態の使用により、共役コポリマー-エレクトロルミネッセンス構造体

において特に効率的な発光を達成するための設計技術および製造方法を説明した。エネルギーギャップの問題は、個々のホモポリマー形態において異なるエネルギーギャップを有する化学的に異なるモノマーを、コポリマー構造体において、使用することにより達成される。エネルギーギャップの問題効果は、ポテンシャルエネルギー最小であり、且つ接触層から電子およびホールを注入することにより生じられる励起子状態を閉じ込めるように作用する局所領域を生じることである。この閉じ込めは、励起子がそれらの初期の発生に引き続いて非放射的再結合状態へ移動する機会を減らすことにより励起子を効率的に放射的に再結合するのに有利であり、かくして高いエレクトロルミネッセンス収率をもたらす。

この記載のコポリマーは加工し難く、一般溶媒に不溶であり、分解温度未満の温度で不融性であり、あるいは数種の有機溶媒に可溶である。

FIG. 2a

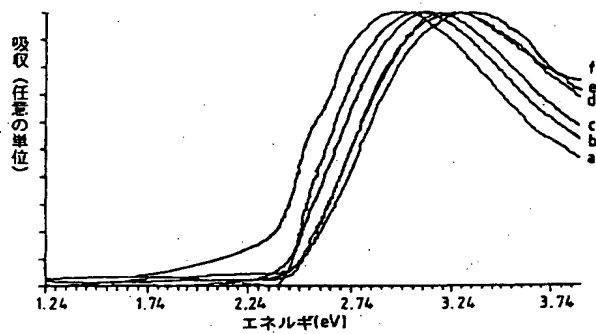


FIG. 2b PHPV吸収スペクトル

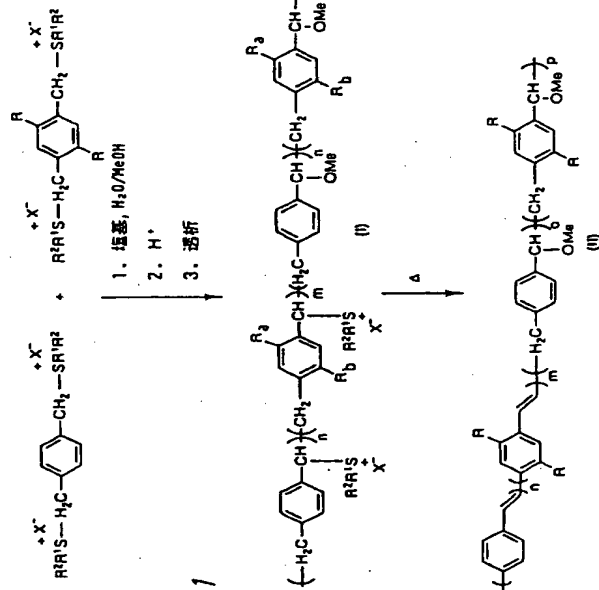
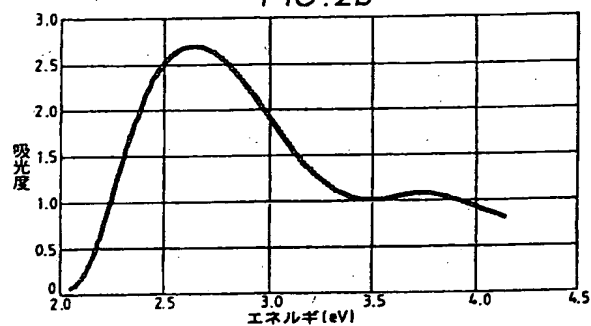


FIG. 3a

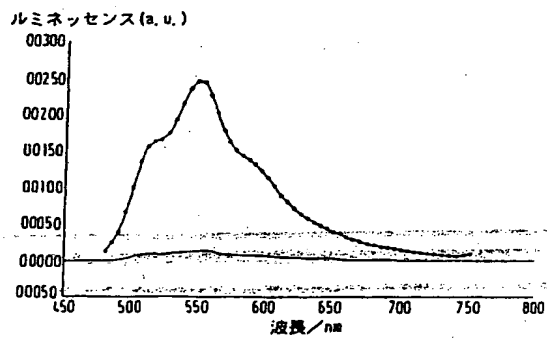


FIG. 4a

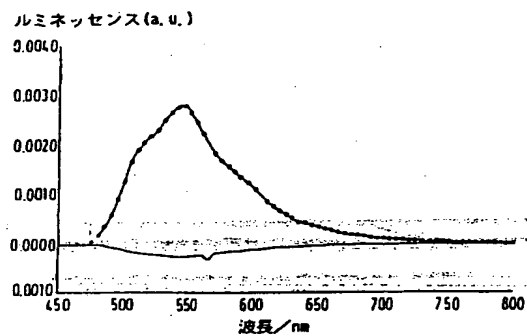


FIG. 3b

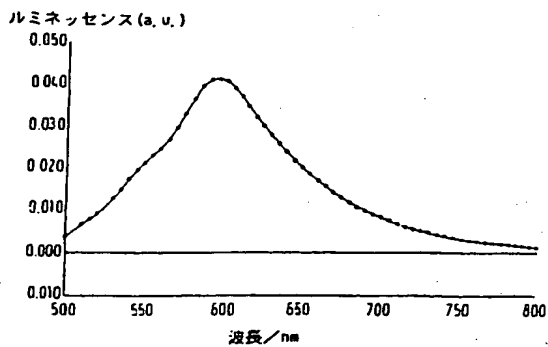


FIG. 4b

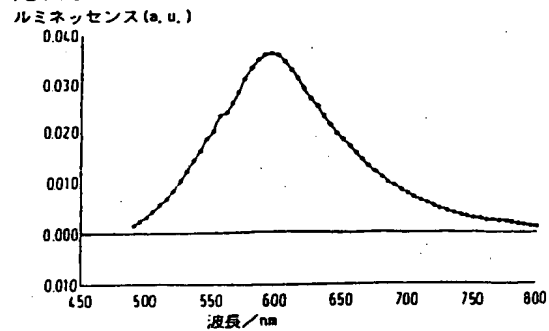


FIG. 5a

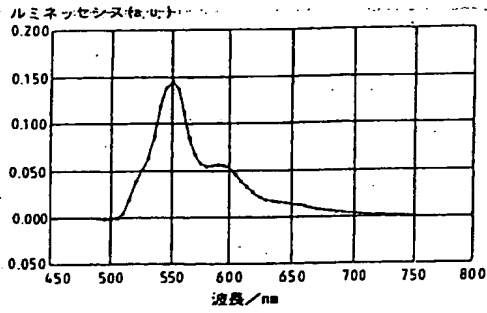


FIG. 5b

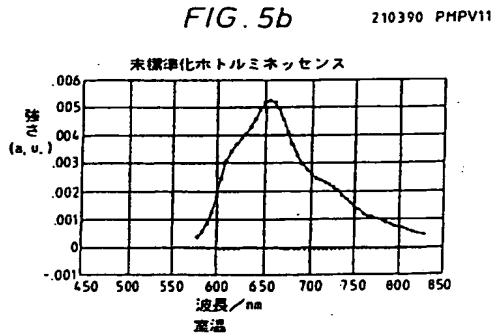


FIG. 6

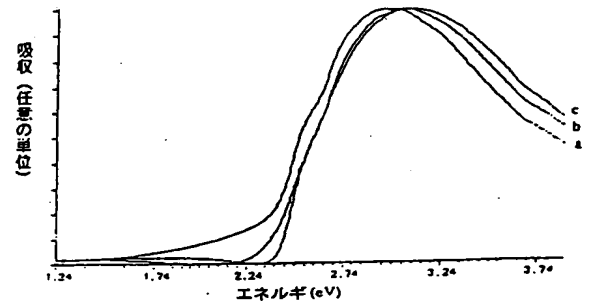


FIG. 7a

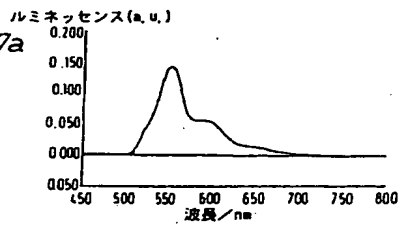


FIG. 7b

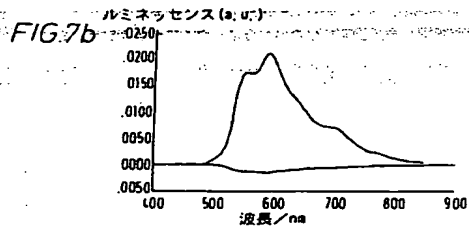


FIG. 7c

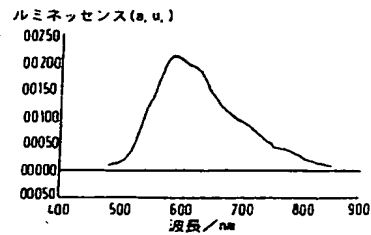
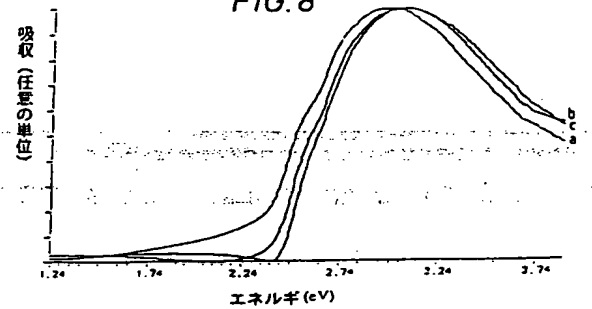


FIG. 8



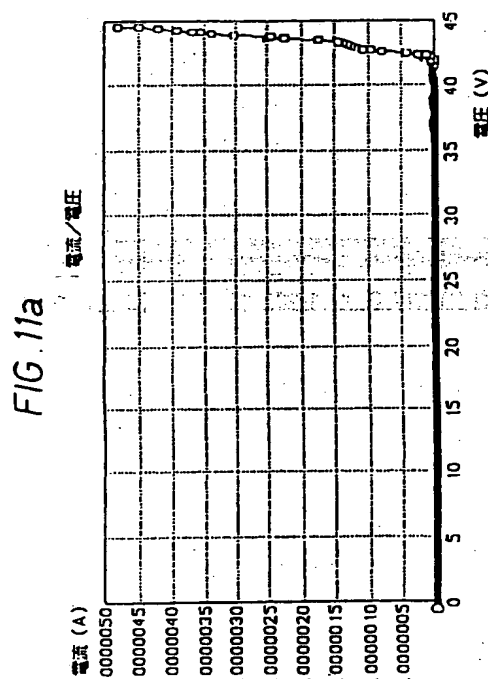
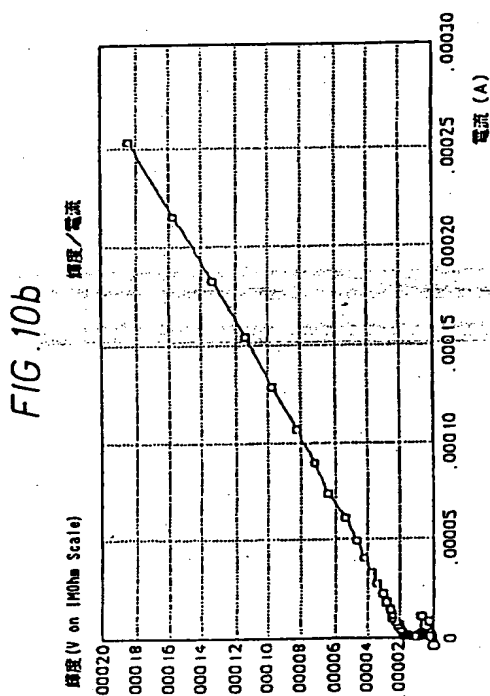
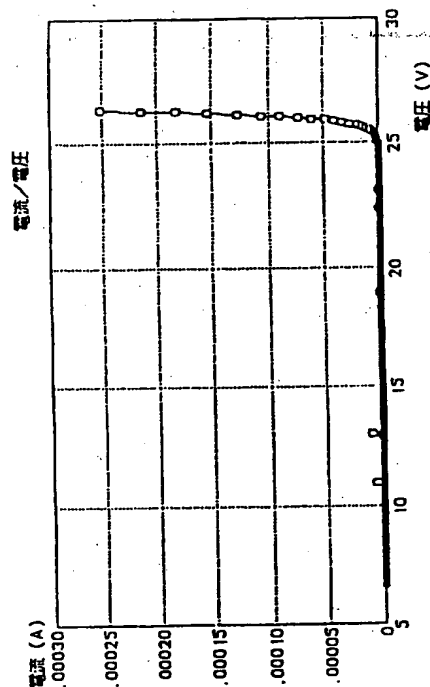
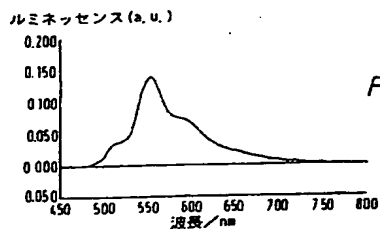
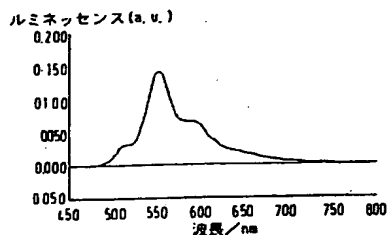
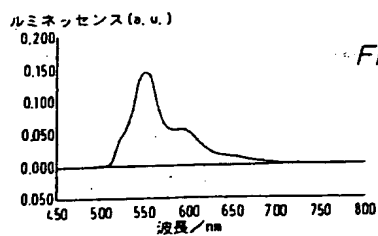


FIG. 11b

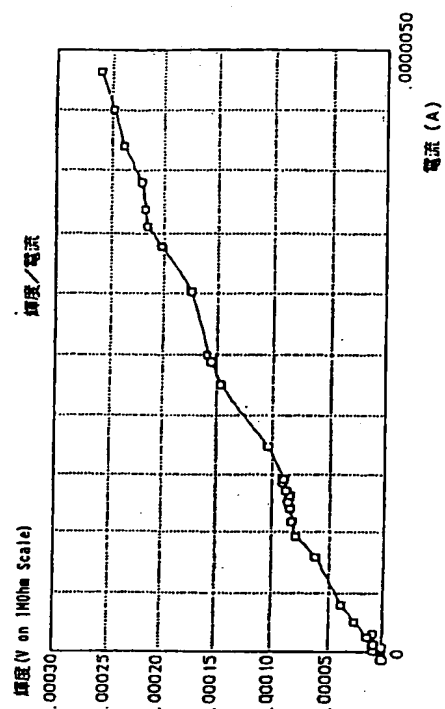


FIG. 12a

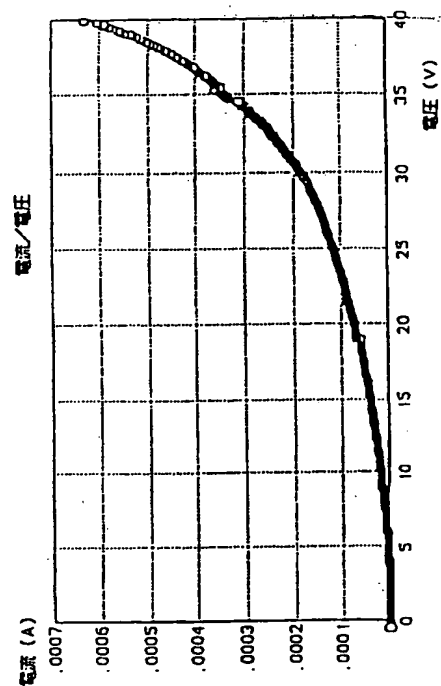


FIG. 12b

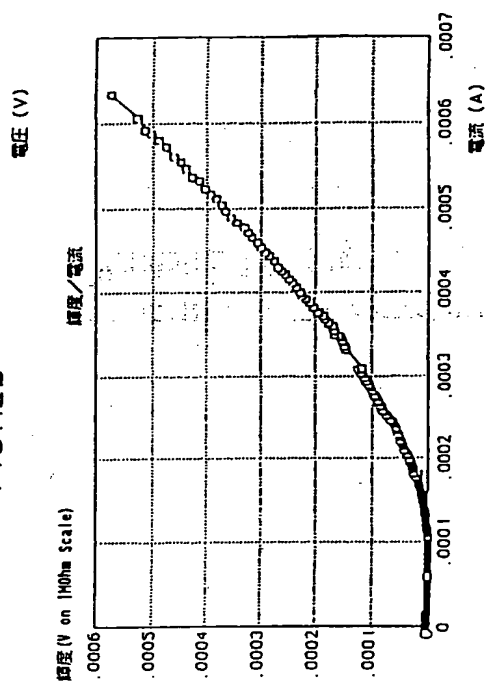
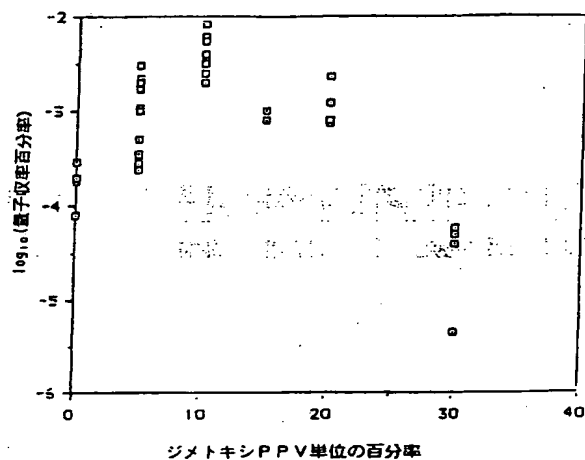
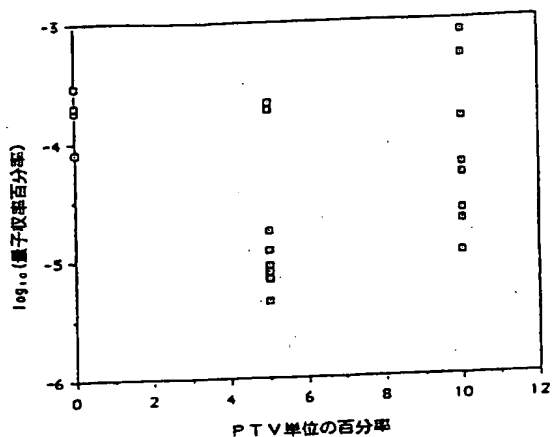


FIG. 13



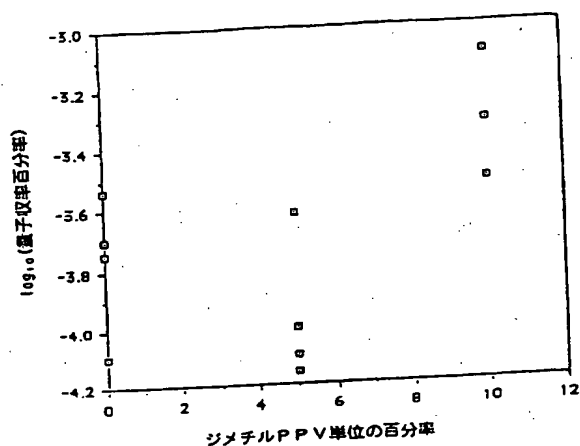
PPVおよびジメトキシPPVのランダムコポリマーの
エレクトロルミネッセンス量子収率

FIG. 14



PPVおよびPTVのランダムコポリマーの
エレクトロルミネッセンス量子効率

FIG. 15



PPVおよびジメチルPPVのランダムコポリマーの
エレクトロルミネッセンス量子効率

FIG. 16

□ キャップ部分 ◇ 未キャップ部分
PLB 03-12 吸収スペクトル

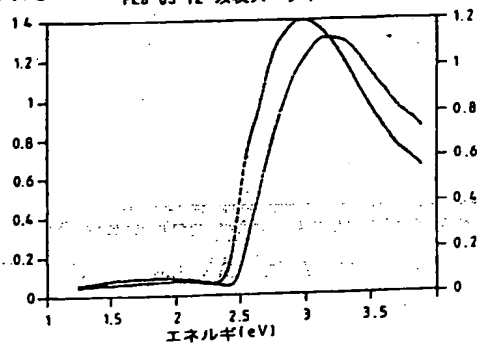


FIG. 17

200°Cで転化されたPLB 03-12
□ 未キャップ部分 ◇ キャップ部分

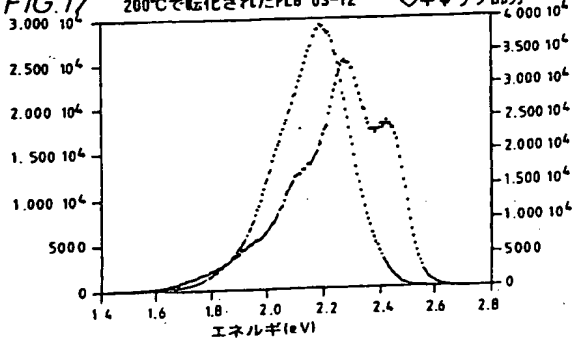
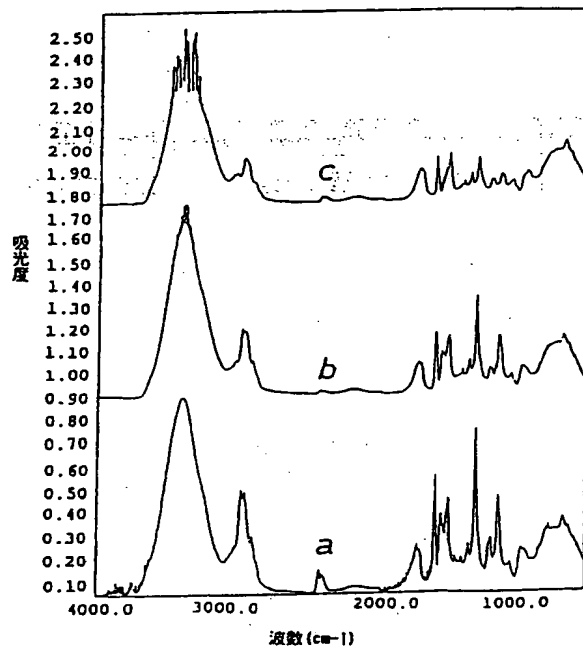


FIG. 18



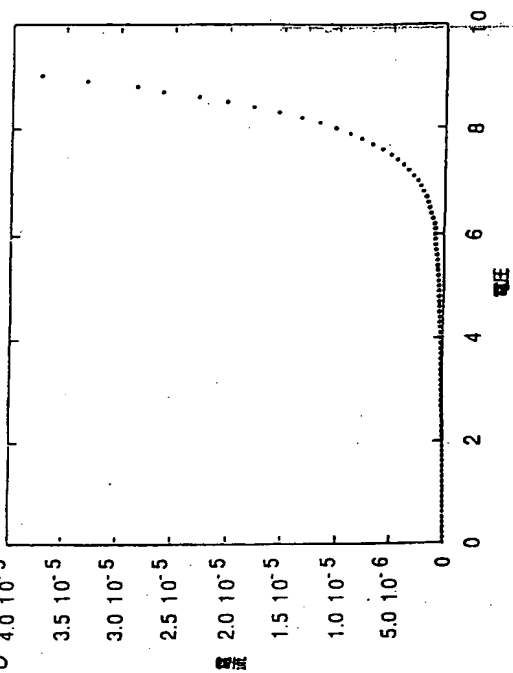


FIG. 20

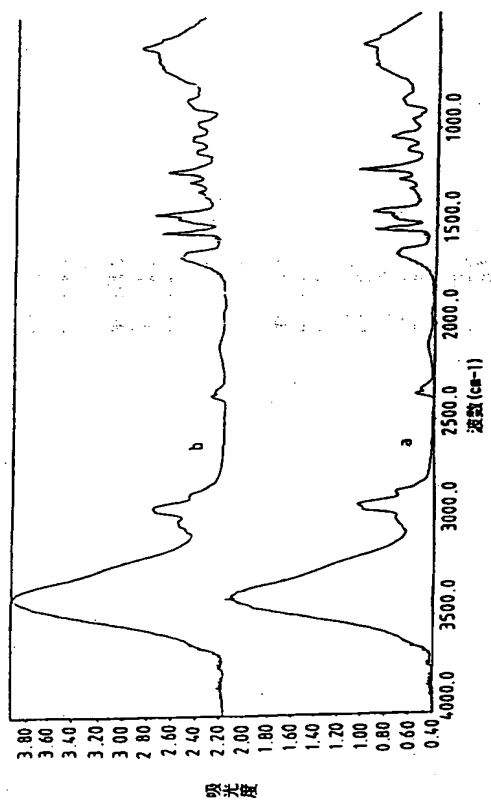


FIG. 22

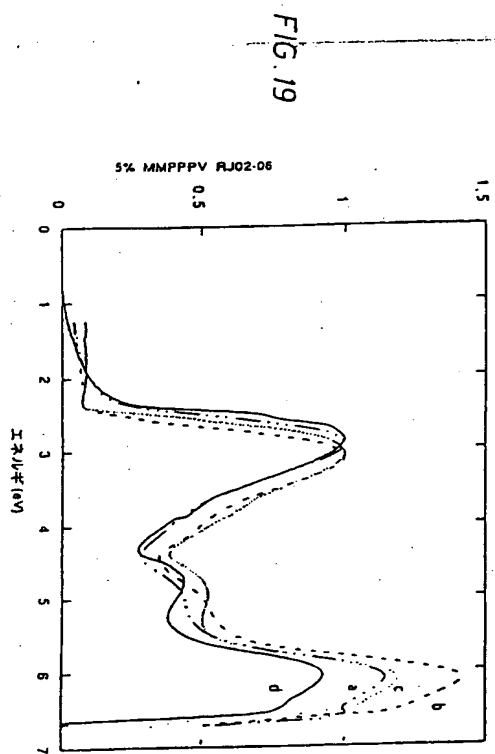


FIG. 19

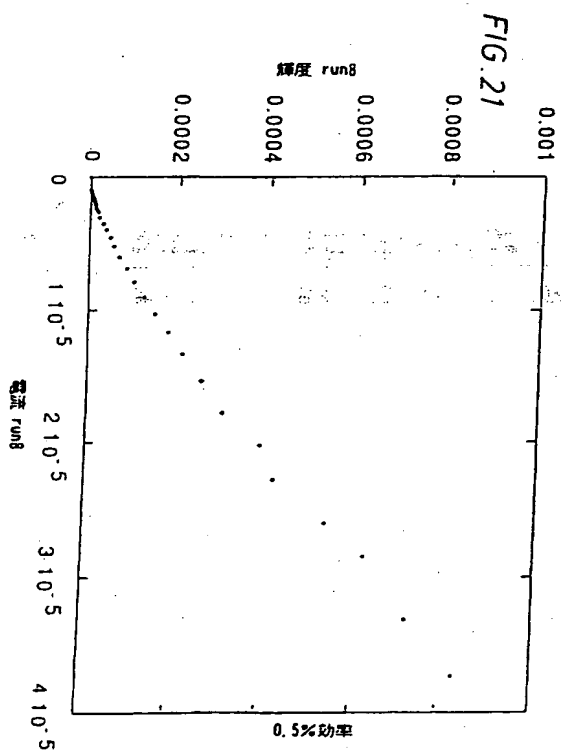


FIG. 21

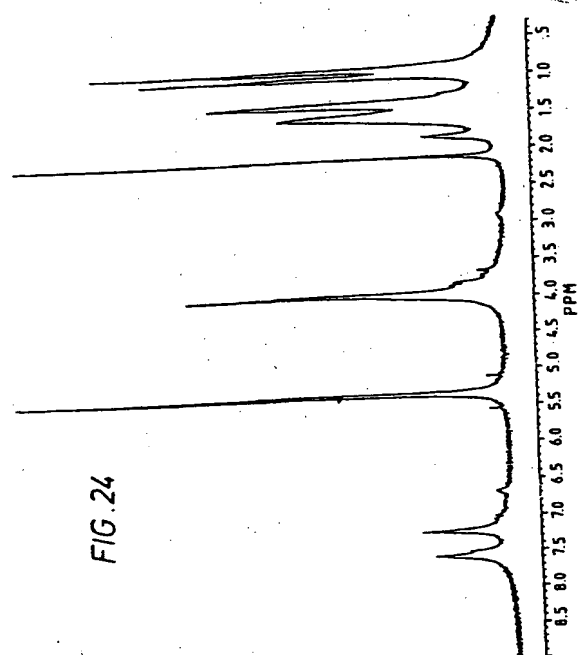


FIG. 24

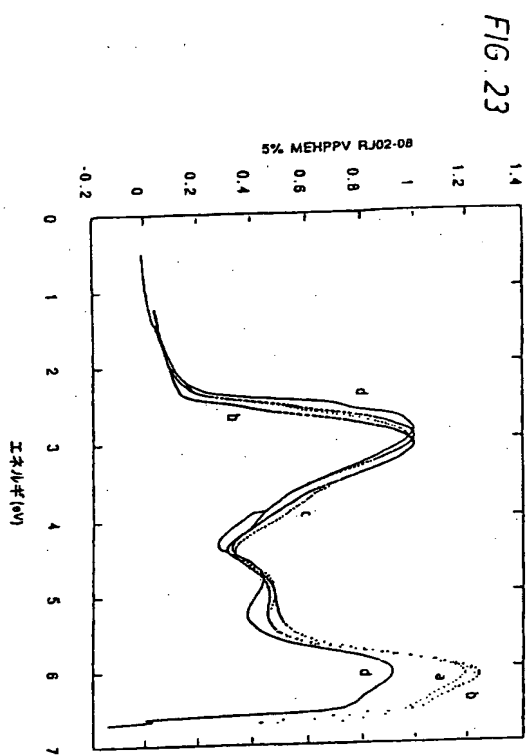


FIG. 23

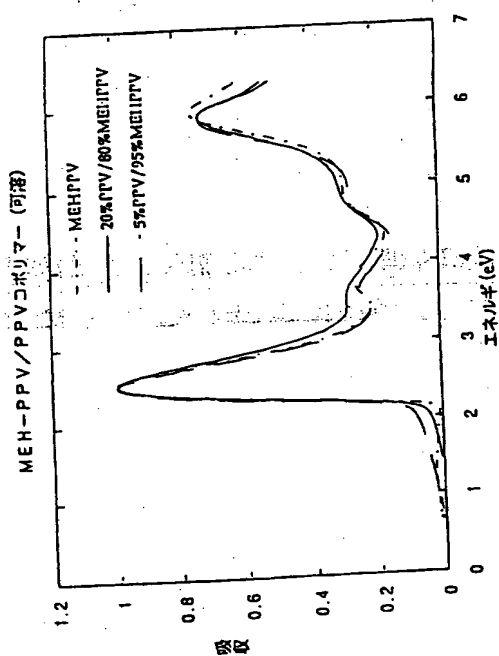


FIG. 26

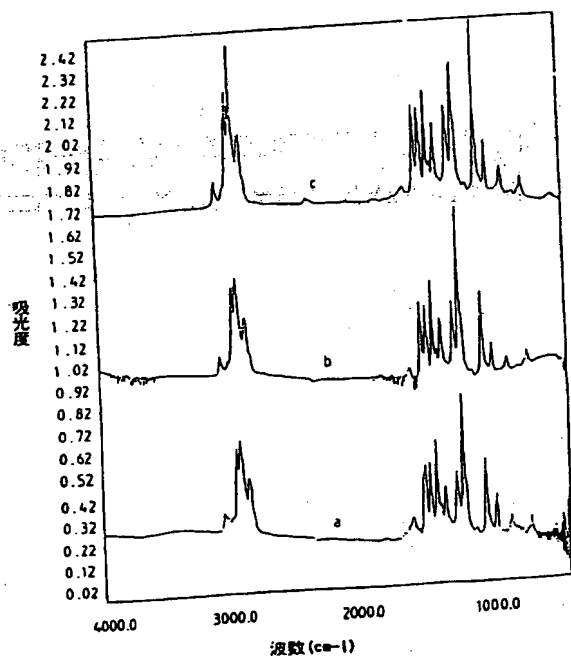


FIG. 25

FIG. 27a

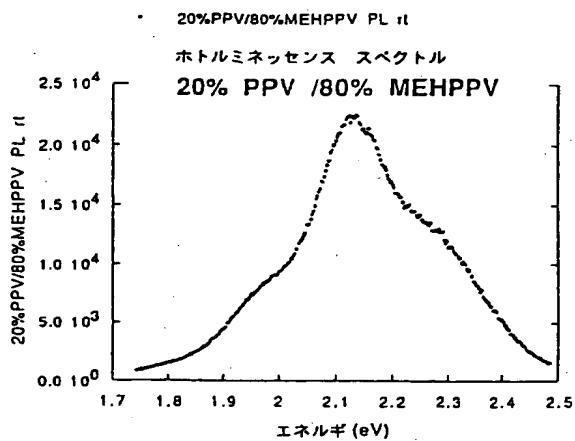


FIG. 27b

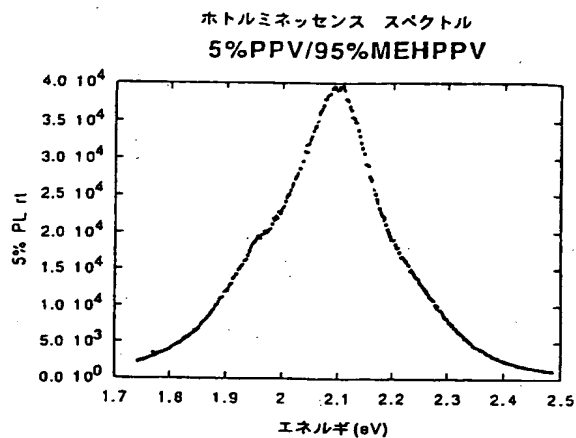


FIG. 28a

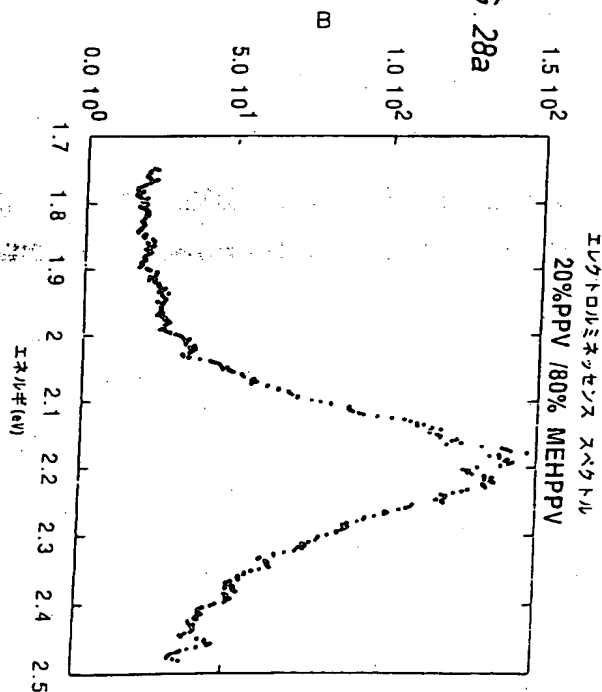


FIG. 28b

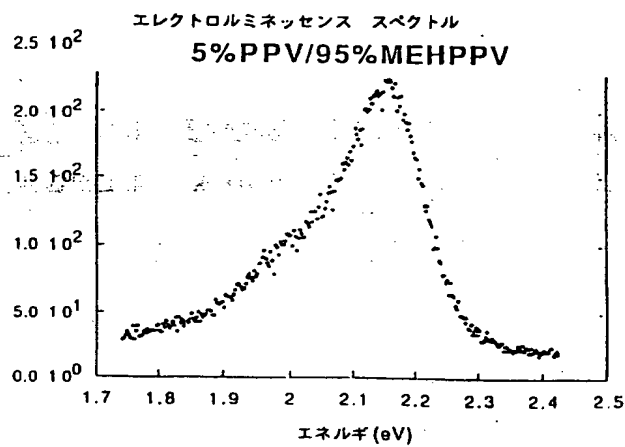


FIG. 29a

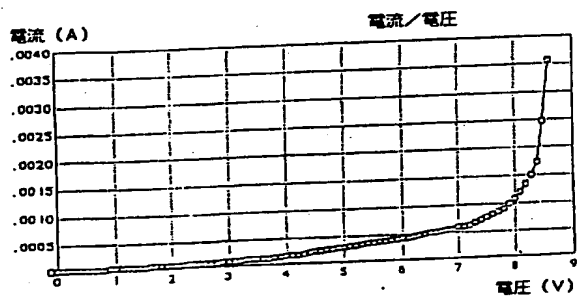


FIG. 29b

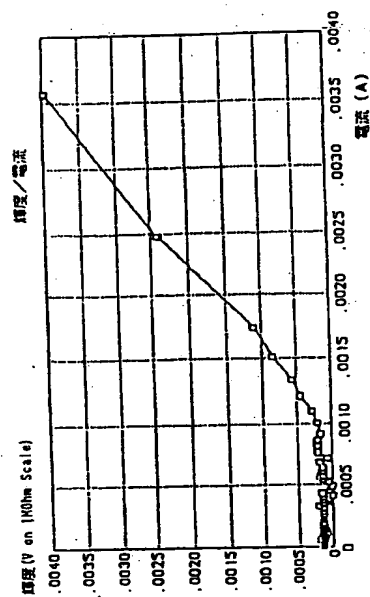


FIG. 30a

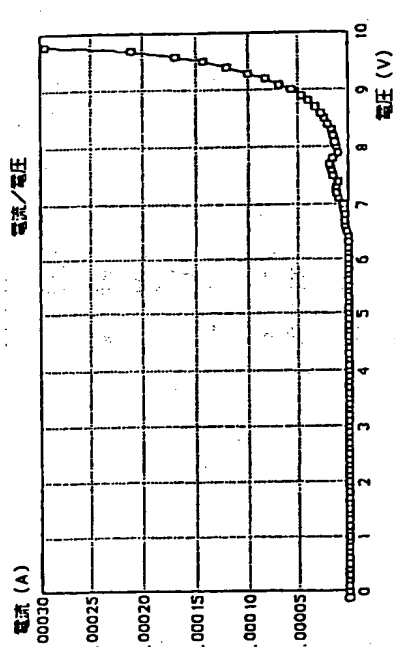


FIG. 30b

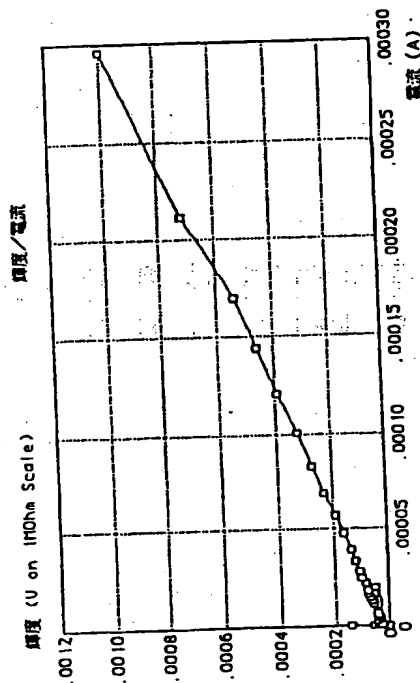


FIG. 31

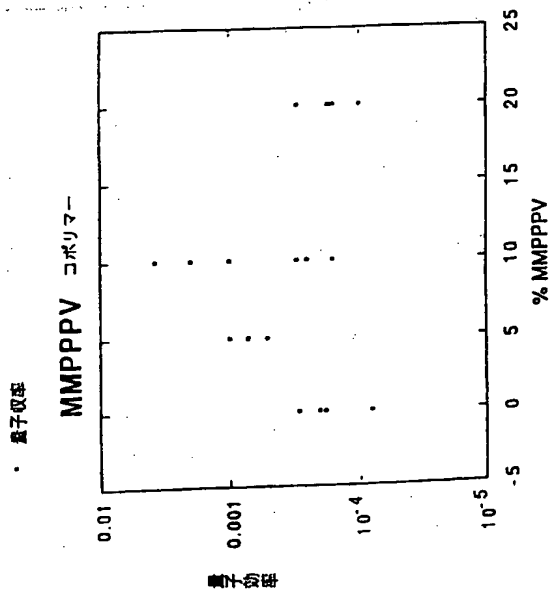


FIG. 31a

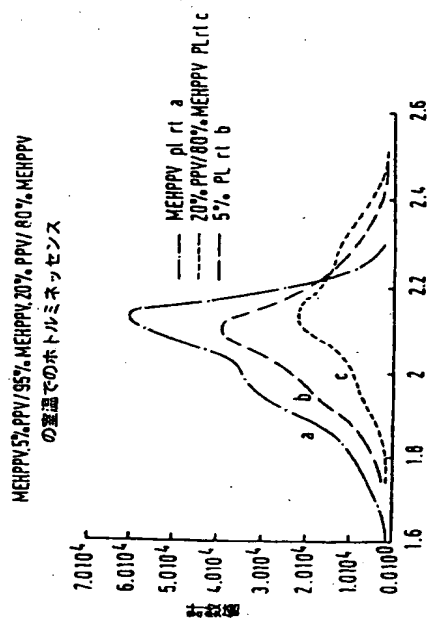


FIG. 32

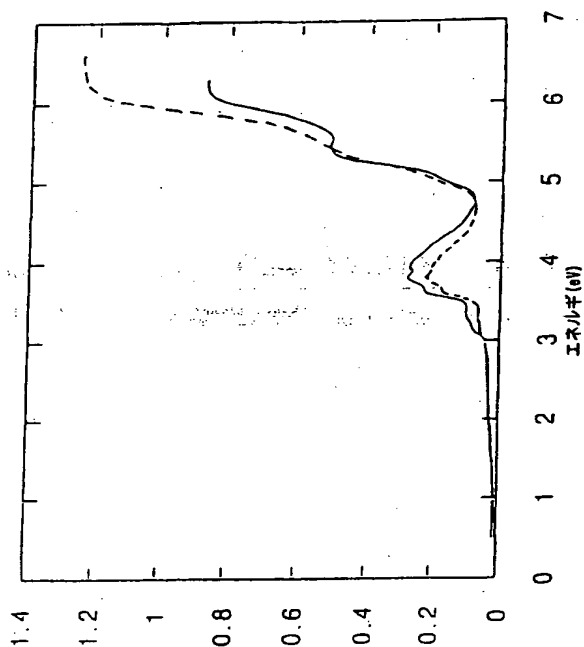
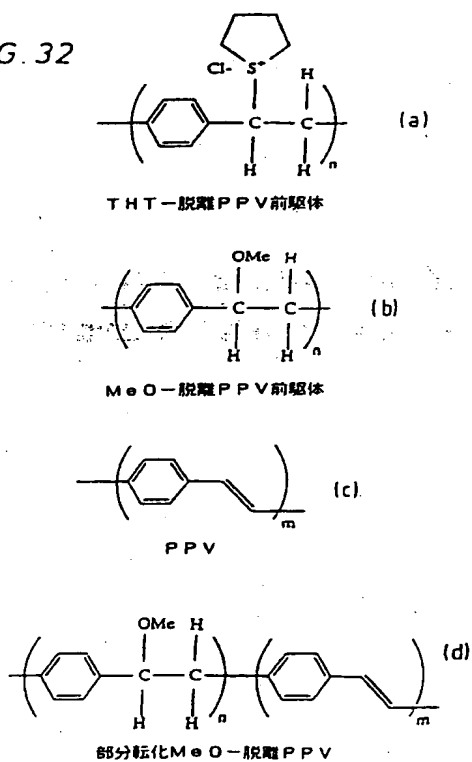


FIG. 33

FIG. 34

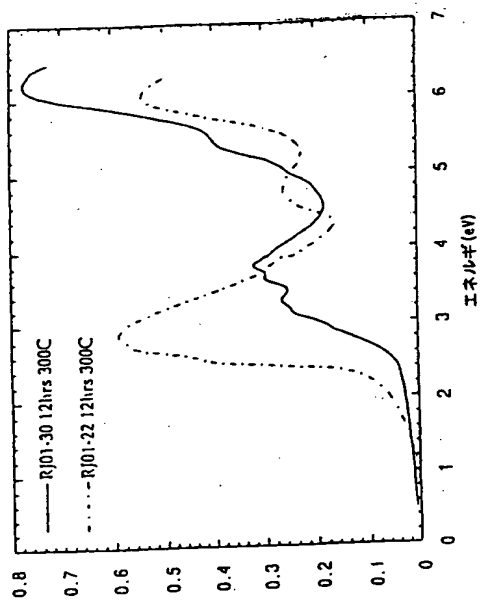


FIG. 35

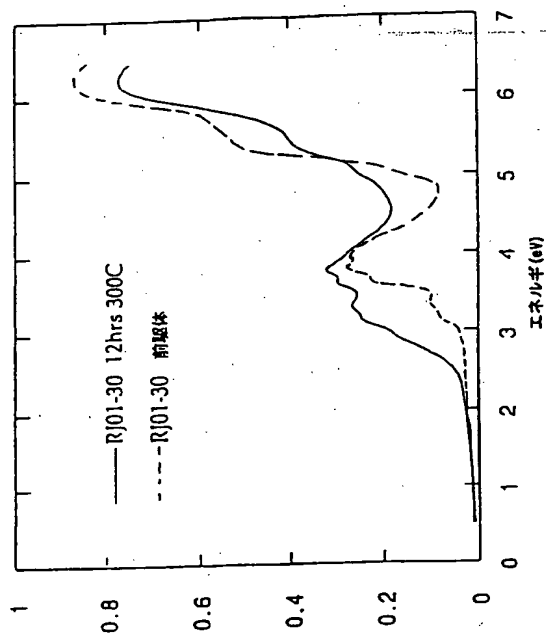


FIG. 36a

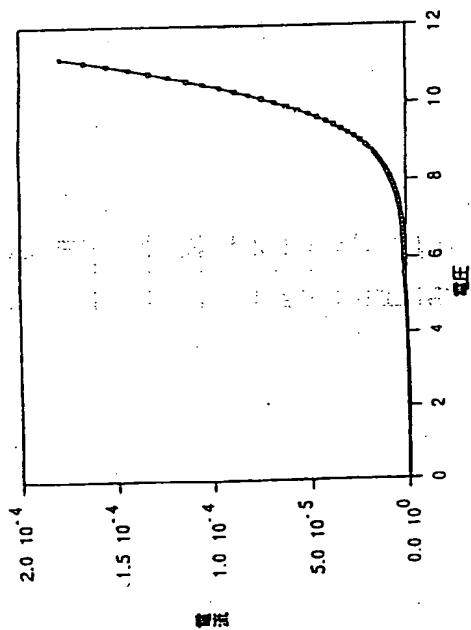
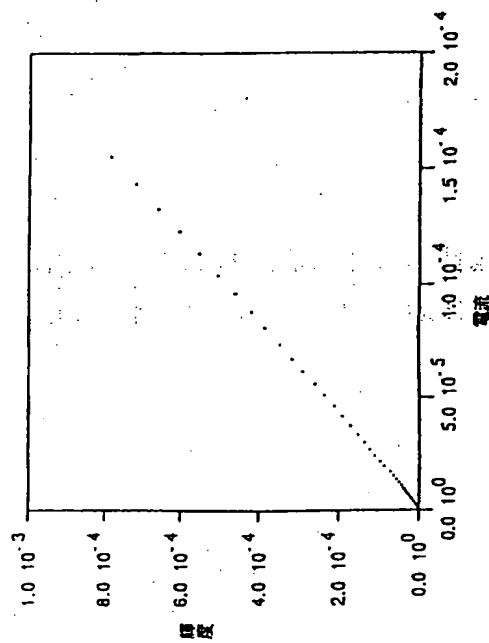


FIG. 36b



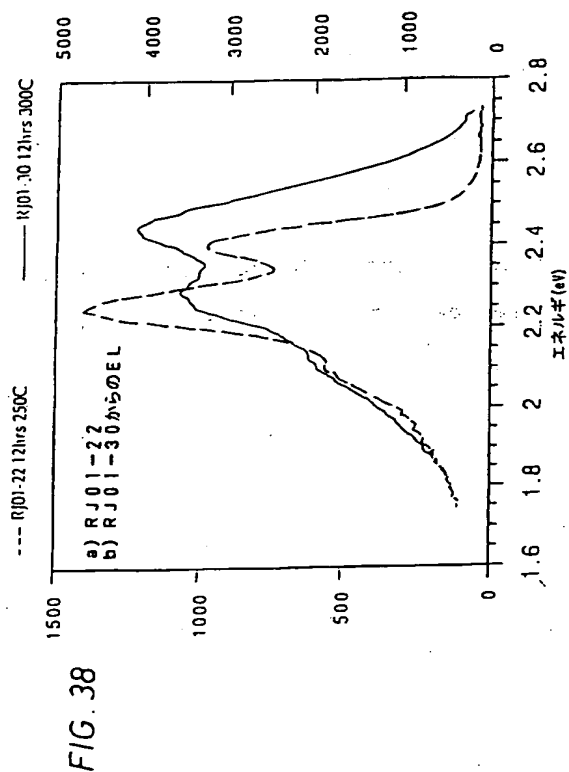


FIG. 37

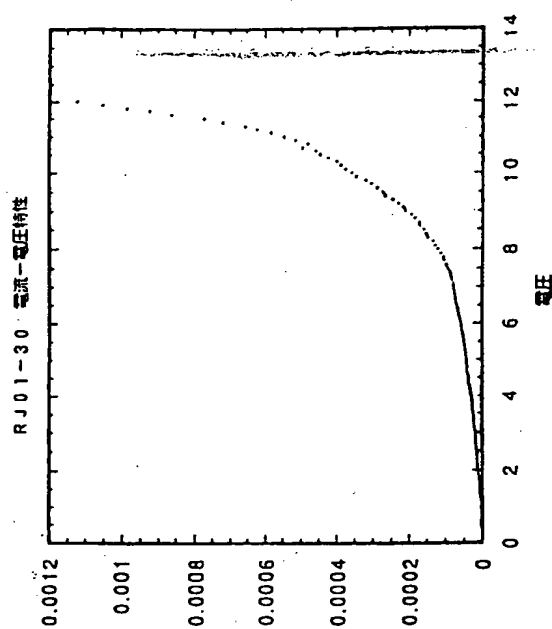


FIG. 37 続

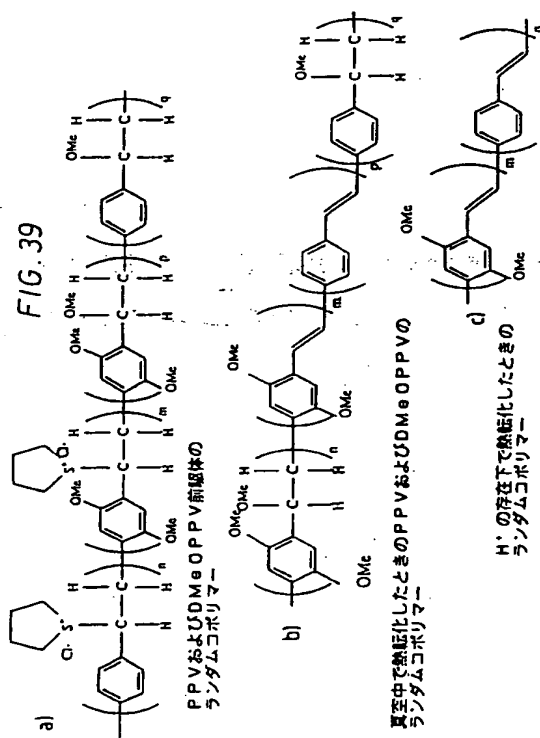
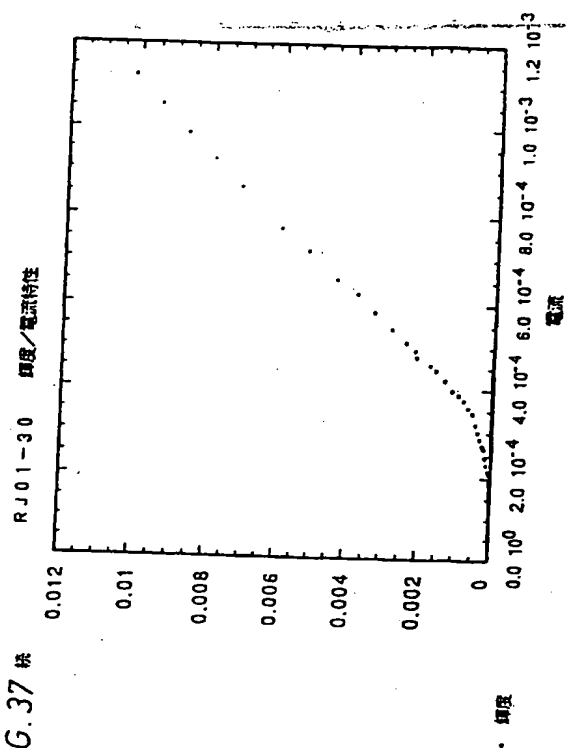


FIG. 41

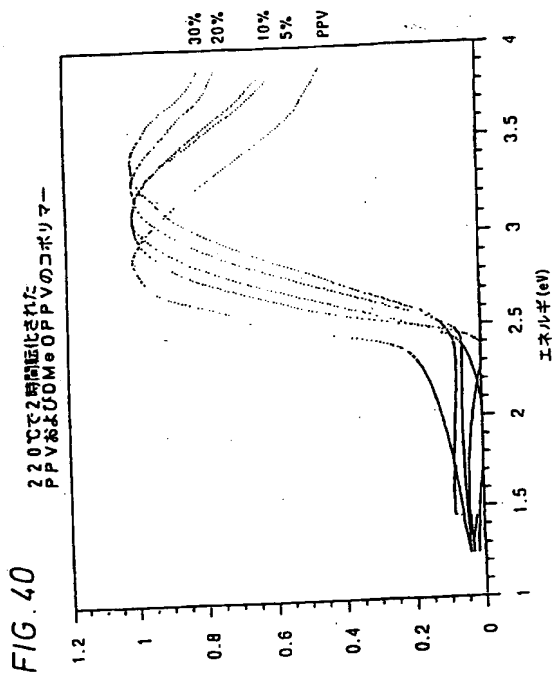
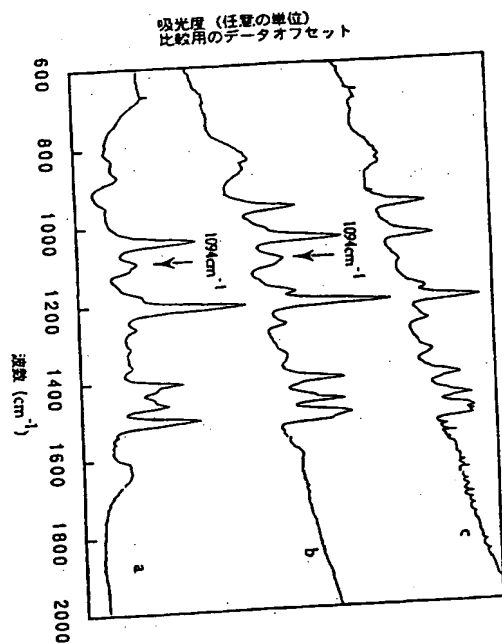


FIG. 40

220度で2時間処理された
PPVおよびODMeOPPVのコポリマー

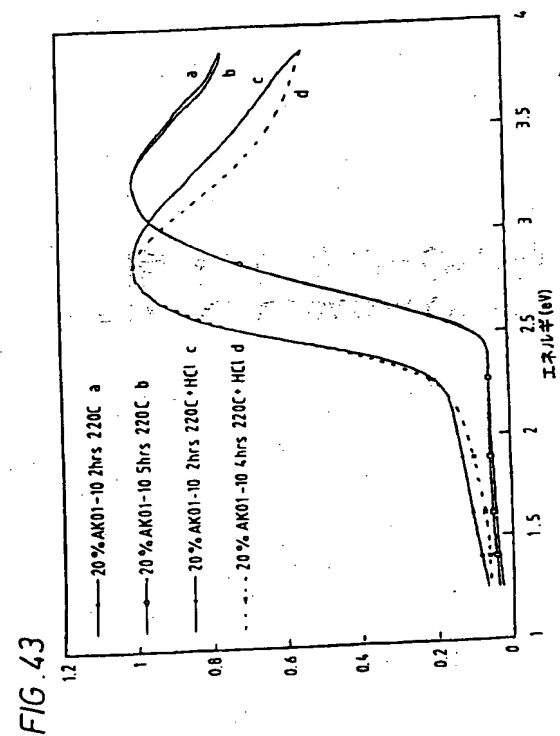


FIG. 41

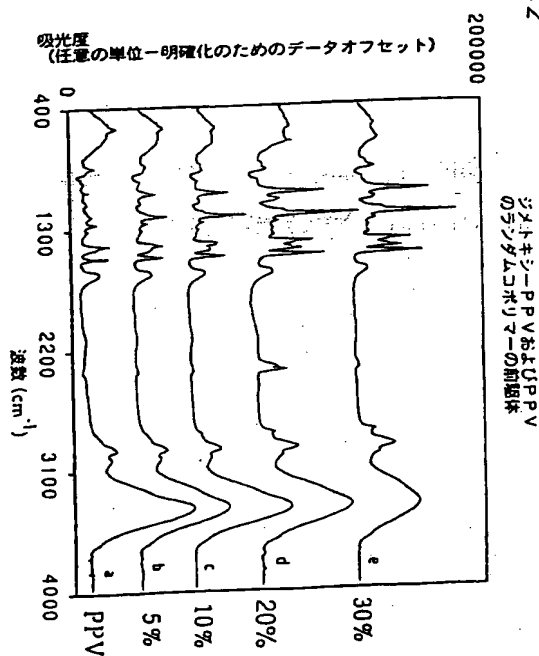


FIG. 42

ジメチルシロキシ-PPVおよびPPV
のランダムコポリマーの前駆体

バンドギャップを調整するために
異なる条件で処理された15%コポリマー

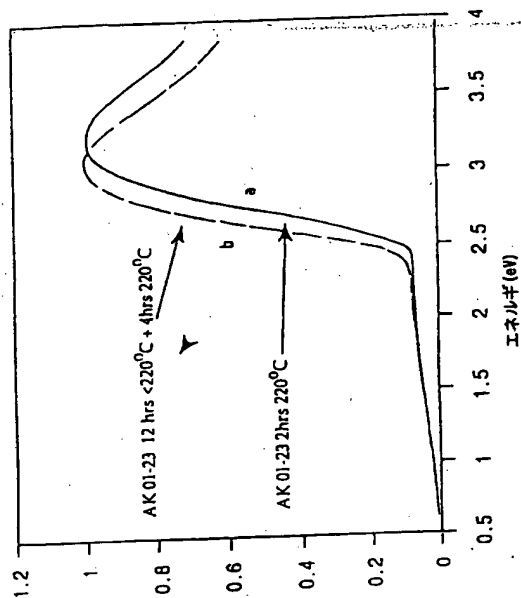


FIG. 44

— 吸収 — 明吸収

30%コポリマー — 220°Cで2.0時間処理

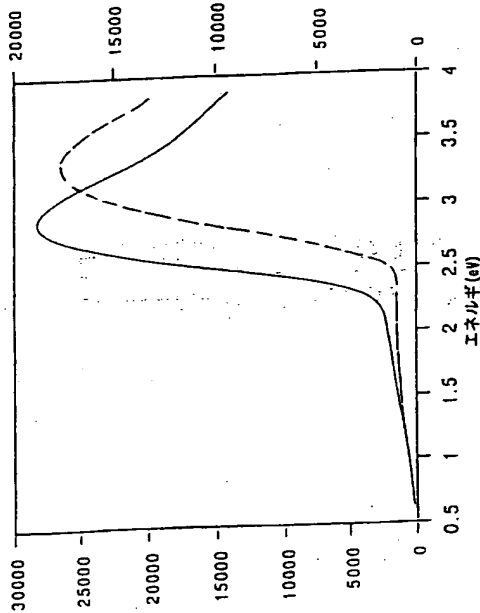


FIG. 46

— 明底 — ホトルミネッセンススペクトル

30%コポリマー

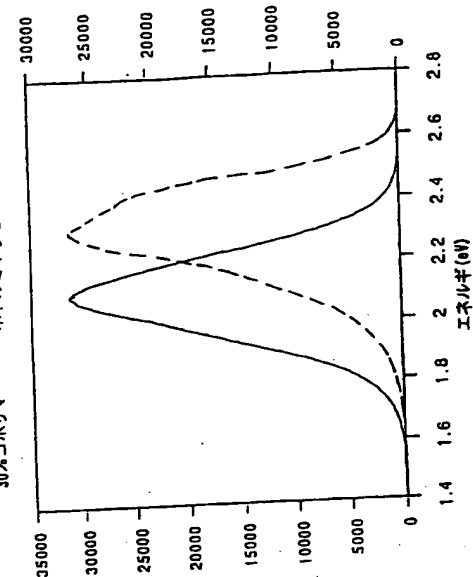
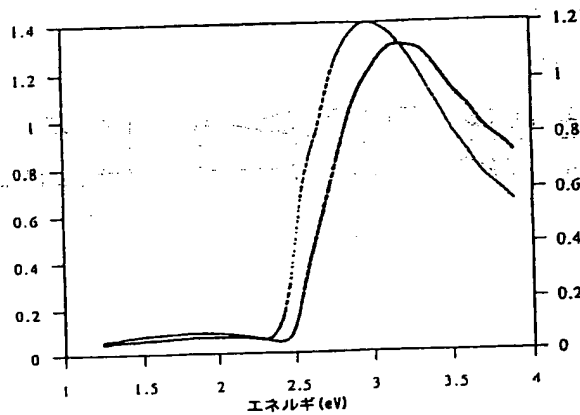


FIG. 45

FIG. 47

・ キャップ部分

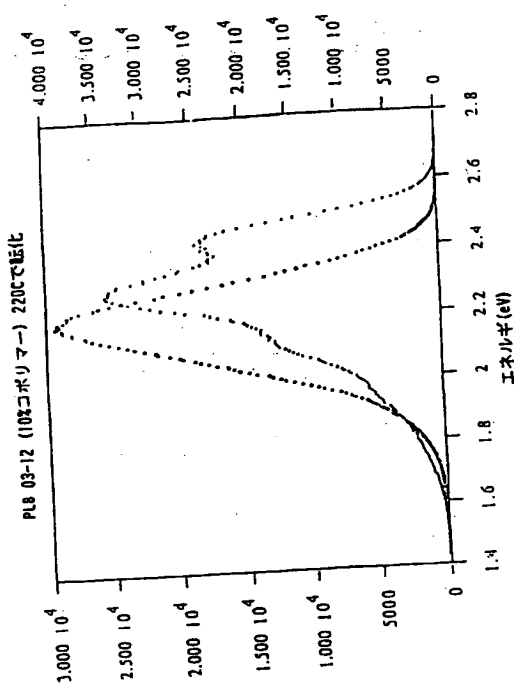
・ 未キャップ部分



キャップ部分

未キャップ部分

FIG. 48



国際調査報告

International Application No. PCT/GB 91/01420

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Of several classifications, indicate one, but not more than one	
According to International Patent Classification (IPC) or to the Patent Classification of the EPC		Int.Cl. 5 C 08 G 61/02 C 08 G 61/12 H 01 B 1/12	
H 05 B 33/34			
B. FIELD(S) SEARCHED			
Indicate the International Classification			
Classification System		Classification System	
Int.Cl. 5		C 08 G H 01 B H 05 B	
Do not indicate the International Classification in the event that such Classification is included in the Field Search			
II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraph	Reference to Class No. 9	
A	POLYMER BULLETIN, vol. 21, no. 4, April 1989, (Heidelberg, DE), H.-K. SHIN et al.: "Electrical conductivity of polyblends of poly(1,4-phenylene vinylene) and poly(2,5-dimethoxy-1,4-phenylene vinylene)", pages 409-413		
A	US, A, 4900782 (C.-C. HAN et al.) 13 February 1990		
A	JOURNAL OF MOLECULAR ELECTRONICS, vol. 8, no. 1, January 1988, (Chichester, GB), R.W. FRIED: "Optical investigations of conjugated polymers", pages 37-46 (cited in the application)		
<p>* General categories of prior documents:</p> <p>A: Document published in the general area of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>B: Document published in the art which is considered to be of particular relevance</p> <p>C: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>D: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>E: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>F: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>G: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>H: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>I: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>J: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>K: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>L: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>M: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>N: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>O: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>P: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>Q: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>R: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>S: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>T: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>U: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>V: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>W: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>X: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>Y: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p> <p>Z: Document published in the art which is considered to be of particular relevance and which is cited in the application</p>			
III. CERTIFICATION		Date of Mailing of the International Patent Document	
Date of the International Examination of the International Patent		15-11-1991	
Signature of the International Examiner		Signature of the International Examiner	
EUROPEAN PATENT OFFICE		Mme N. KUIPER	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Continued from the previous sheet	
Category *	Character of Document, with indication, where appropriate, of the relevant paragraph	Reference to Class No. 9	
A	CHEMISTRY LETTERS, no. 7, 1988, (Tokyo, JP), T. MORII et al.: "Synthesis of poly(2,5-dimethoxy-p-phenylenevinylene) film through a new precursor polymer", pages 1201-1204 (cited in the application)		
A	DE, A, 3704413 (DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, TOKIO) 20 August 1987		
A	EP, A, 0102540 (THE BRITISH PETROLEUM CO. P.L.C.) 28 May 1986		
A	US, A, 3621321 (O.F. WILLIAMS et al.) 16 November 1971		

フロントページの続き

- (72) 発明者 ホルムズ アンドリュウ
イギリス国、ケンブリッジ シービー2
2 エイエエル ニュートン ロード 19
- (72) 発明者 ブラッドリー ドナル ドナット コーナ
ー
イギリス国、ケンブリッジ エスジー8
5 オーティー ニューウィンポール ケン
ブリッジ ロード 48
- (72) 発明者 クラフト アルノ
ドイツ連邦共和国、ディー4000 デュッ
セルドルフ カール-ゲッセン-ストラ
セ 170

- (72) 発明者 バーン ポール
イギリス国、オックスフォード オーエッ
クス1 4 ビー エイチ ユニバーシティ
ー カレッジ (番地なし)
- (72) 発明者 ブラウン アダム
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
9 エイエエ グランジ ロード 69 ウィ
ットフィールド ハウス
- (72) 発明者 フレンド リチャード
イギリス国、ケンブリッジ シービー3
9 エルジー バートン ロード 37

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.